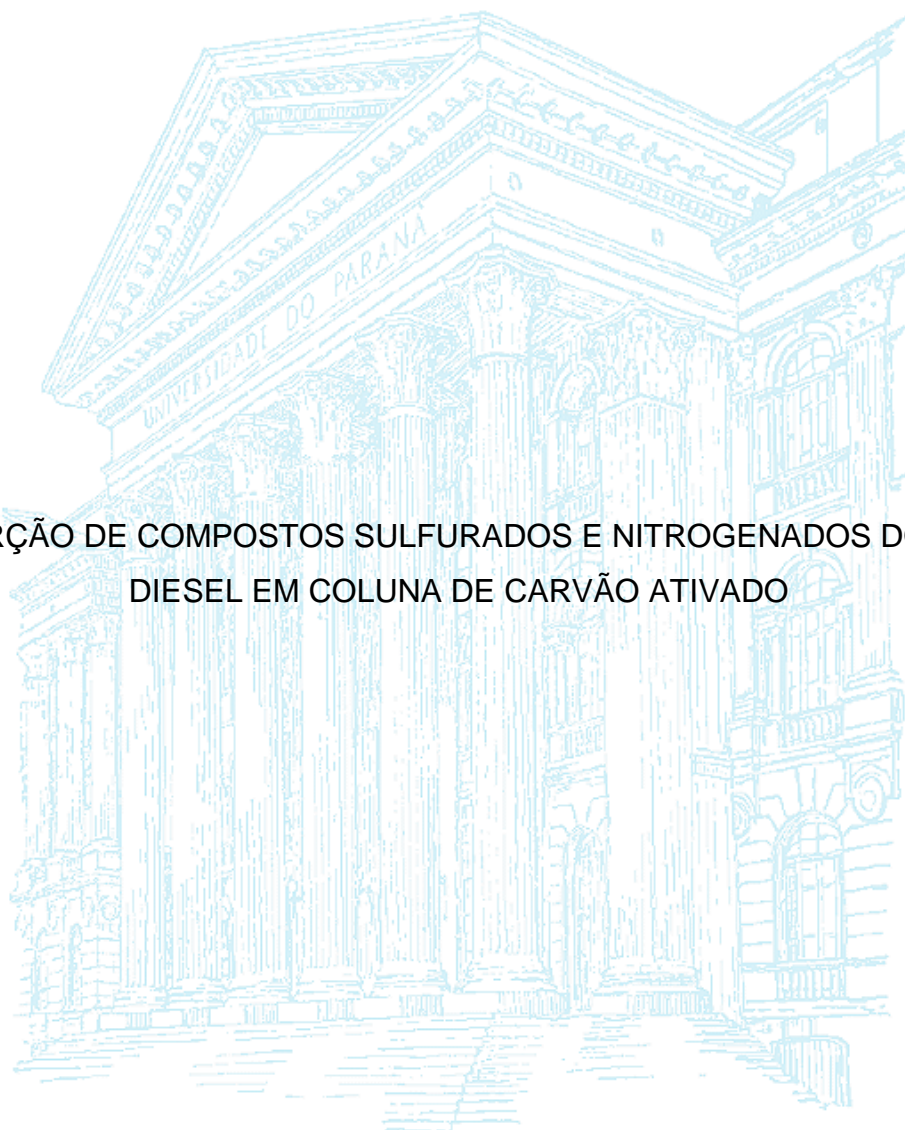


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINE CARRIEL SCHMITT

ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO ÓLEO
DIESEL EM COLUNA DE CARVÃO ATIVADO



Curitiba

2013

CAROLINE CARRIEL SCHMITT

ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO ÓLEO
DIESEL EM COLUNA DE CARVÃO ATIVADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Curitiba
2013

S355a

Schmitt, Caroline Carriel

Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em
coluna de carvão ativado / Caroline Carriel Schmitt. – Curitiba, 2013.
117f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química,
2013.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

Bibliografia: p. 110-117.

1. Combustíveis diesel. 2. Compostos orgânicos - Enxofre. 3. Compostos
orgânicos - Nitrogênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto,
Carlos Itsuo. III. Título.

CDD: 665.5384



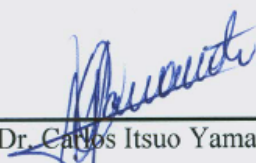
Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Setor de Tecnologia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



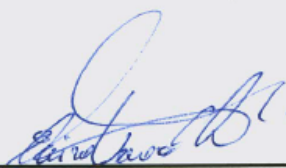
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos treze dias do mês de junho de 2013, no Auditório Inferior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a quinquagésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Elaine Vosniak Takeshita (PPGEQ/UFPR) e Carlos Alberto Ubirajara Gontarski (DEQ/UFPR). Às 08h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Caroline Carriel Schmitt** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Adsorção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados do Óleo Diesel em Coluna de Carvão Ativado*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

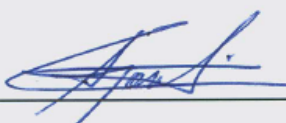
Curitiba, 13 de junho de 2013.



Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof.ª. Dra. Elaine Vosniak Takeshita
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno



Prof. Dr. Carlos Alberto Ubirajara Gontarski
(DEQ/UFPR) – Membro Externo

*Dedico esta dissertação a todas as pessoas que passaram
pela minha vida e que contribuíram com a
minha formação pessoal e acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço do fundo do meu coração a todos que contribuíram para a execução deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e a todos os professores que compartilharam de seus conhecimentos e contribuíram muito na minha formação profissional.

À equipe do LCAUT que contribuiu para a execução do trabalho e ao grupo de pesquisa de adsorção pela contribuição durante o desenvolvimento da dissertação.

Ao Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, PRH-24 pelo auxílio financeiro.

À Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro do Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello da Petrobras, por ter contribuído com a caracterização das amostras, pelas correções e sugestões sempre tão valiosas e pelo suporte ao grupo de pesquisa.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto pela orientação.

Ao professor Moacir Kaminski pelo auxílio, apoio e suporte na montagem do sistema de adsorção, pelo seu bom humor contagiante e pelo prazer em ensinar.

Meus mais sinceros agradecimentos ao professor Marco Antonio Gaya de Figueiredo e ao Engenheiro Wallace Souza da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pelos esclarecimentos durante a semana em que estive acompanhando seus experimentos.

Agradeço a todos os colegas, amigos e professores que me ajudaram esclarecendo dúvidas e que foram peças chaves em momentos difíceis da dissertação, em especial ao amigo Vitor Vlnieska, Danielle Carpiné, ao Paulo, Daniel e às professoras Luciana Igarashi Mafra e Jaísa F. Soares.

À Valcineide Tanobe, sempre tão querida, alto astral e disposta a ajudar sempre com sugestões tão valiosas.

Aos meus colegas Larissa Maria Pereira, Larissa Cesa, Giselle de Souza Silva, Alexis Miguel Scorsim, Juliana Pedrilho Foltin, Bruno Paulin, Luís Ricardo Shigueyuki Kanda, Rubia Carla Barato Plochanski e ao restante da turma do PPGEQ

pelos finais de semana que passamos estudando, pelos estudos na salinha e pelos vários momentos divertidos que passamos juntos.

Agradeço minha família por me receber, me apoiar e participar comigo de cada fase do Mestrado, principalmente a minha linda vó Verônica, minha irmã Alessandra, minha prima Roberta, meu primo Fernando e meus tios Robinson, Jaque e Adeoli.

Agradeço ao Diogo, meu eterno companheiro, por me apoiar durante estes dois anos e meio que ficamos separados e compreender minhas escolhas.

“Se vi mais longe foi porque estava sobre o ombro de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

A poluição gerada pela queima de combustíveis fósseis dos veículos automotivos vem despertando preocupações nos últimos anos. Legislações mais restritivas, que visam à minimização do enxofre dos combustíveis, têm incentivado a comunidade científica na busca de processos complementares aos processos atuais, que permitam a adequação às novas exigências e minimizem o teor de enxofre nos combustíveis. Neste estudo, buscou-se avaliar a dessulfurização e a desnitração do diesel por meio da adsorção, avaliando sua utilização como um processo complementar aos processos atualmente utilizados nas refinarias. Dois carvões ativados comerciais de coco de babaçu foram avaliados quanto à capacidade de adsorção frente aos compostos sulfurados e nitrogenados do diesel comercial e carga sintética. Ambos foram avaliados na sua forma original e impregnados com solução aquosa de CuCl_2 . As características texturais dos carvões originais e impregnados também foram avaliadas, na qual observou-se que a impregnação reduz a área específica dos carvões, assim como a área e volume de microporo, porém promove o aumento da remoção de enxofre e nitrogênio do diesel. A partir do teste preliminar de adsorção em batelada, o carvão denominado CAC3 foi selecionado para estudo em leito fixo, na sua forma original e impregnado com CuCl_2 , com o objetivo de avaliar a capacidade adsorptiva em um sistema dinâmico, além da porosidade, densidade de empacotamento e tempo de saturação, utilizando diesel comercial e carga sintética. Utilizando um leito de 55 cm do CAC3 na sua forma original, foi possível reduzir em aproximadamente 73% a concentração de enxofre e 84% do nitrogênio do diesel comercial nos primeiros pontos amostrais do diesel efluente da coluna. Já com o carvão impregnado nos primeiros pontos, a redução da concentração de enxofre obtida foi de 93,4%. Após 16 h de corrida, a concentração de nitrogênio encontrava-se em 60 ppm ($C/C_0 = 0,25$), evidenciando a elevada capacidade adsorptiva do carvão impregnado pelos nitrogenados. O carvão CAC3 impregnado e não impregnado apresentou zonas de transferência de massa alongadas e tempos de saturação superiores a 10 h, o que pode ser atribuído a adsorções competitivas entre os diferentes compostos presentes no diesel. A capacidade adsorptiva para os nitrogenados foi superior aos sulfurados com diesel comercial e carga sintética, sendo que com a carga sintética a capacidade dos nitrogenados foi aproximadamente cinco vezes superior à dos sulfurados. Testes de regeneração foram preliminarmente realizados em batelada, utilizando solventes distintos. O tolueno foi selecionado para os testes em leito fixo, pois foi o solvente que proporcionou a maior recuperação da capacidade adsorptiva. A temperatura de dessorção foi otimizada em 40 °C e então cinco adsorções consecutivas foram realizadas. A redução mais acentuada no reuso em ciclos foi obtida entre a primeira e a segunda adsorção, porém com o aumento do número de adsorções, a redução foi sendo minimizada. Após a quinta adsorção ainda foi possível remover 28% do enxofre presente no diesel com o carvão original e 70% do nitrogênio utilizando o carvão impregnado. Além disso, com a dessorção em leito fixo foi possível remover praticamente todo o enxofre e o nitrogênio dos carvões com um tempo inferior a duzentos minutos de regeneração.

Palavras-chave: dessulfurização adsorptiva, carvão ativado, diesel, dessorção, leito fixo.

ABSTRACT

The pollution generated by burning fossil fuels automotive vehicles has raised concerns in recent years. More restrictive legislation, intended to minimize sulfur fuels have encouraged the scientific community in the search for complementary processes to current processes, enabling adaptation to new demands and minimize the sulfur content in fuels. In this study, diesel desulfurization and denitrogenation was investigated by adsorption, evaluating its use as a complementary process to the processes currently used in refineries. Two commercial activated carbons babassu coconut were evaluated for adsorption capacity against sulfur and nitrogen compounds in commercial diesel and model diesel. Both were evaluated in their original form and impregnated with an aqueous solution of CuCl_2 . The textural characteristics of original and impregnated carbons were also measured, which showed that the impregnation reduces the specific area of the activated carbons, as well as the area and micropore volume, but promotes the increased removal of sulfur and nitrogen in diesel fuel. From the preliminary test batch adsorption, the activated carbon CAC3 was selected for study in fixed bed, in its original form and impregnated with CuCl_2 , in order to evaluate the adsorption capacity in a dynamic system, in addition to the porosity, packaging density and saturation time using commercial diesel and synthetic load. Using a 55 cm bed of CAC3 in its original form was possible to reduce approximately 73% the sulfur and 84% of nitrogen concentration from commercial diesel in the first sampling points of diesel column effluent. The impregnated activated carbon in first points, reduced the 93,4% of sulfur concentration. After 16 hours of test, the nitrogen concentration was under 60 ppm ($(C/C_0 = 0,25)$), demonstrating the high adsorptive capacity of the impregnated carbon by nitrogen. The original and impregnated CAC3 carbon showed elongated mass transfer zones and saturation time greater than 10 hours, which can be attributed to competitive adsorption between the different compounds present in diesel fuel. The adsorption capacity for nitrogen was superior to sulfur in commercial diesel and model diesel, and the adsorptive capacity for nitrogen compounds present in model diesel was approximately five times that of sulfur. Regeneration tests were preliminarily performed in batch, using different solvents. Toluene was selected for the tests in a fixed bed, as was the solvent that provided the highest recovery of adsorption capacity. The desorption temperature was optimized at 40 °C and then five consecutive adsorptions were performed. Greater reduction in the reuse cycles was obtained between the first and second adsorption but with the increasing number of adsorption, reduction was being minimized. After the fifth adsorption still was possible to remove 28% of the sulfur present in diesel with the original carbon and 70% of nitrogen, using impregnated carbon. Moreover, desorption was carried out in a fixed bed, where it was possible to remove practically all of the sulfur and nitrogen of carbon with a time less than two hundred-minute regeneration.

Keywords: adsorptive desulfurization, activated carbon, diesel, desorption, fixed bed.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1–	ESTRUTURA DO CONSUMO ENERGÉTICO NO SETOR DE TRANSPORTE BRASILEIRO.....	26
FIGURA 2 -	PRINCIPAIS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS PRESENTES NO ÓLEO DIESEL.....	29
FIGURA 3 -	REDUÇÃO GRADATIVA DOS TEORES DE ENXOFRE DO DIESEL COM O LANÇAMENTO DO PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES (PROCONVE).....	31
FIGURA 4 -	CATEGORIA DAS TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	36
FIGURA 5 -	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO, COM FLUXO DESCENDENTE.....	40
FIGURA 6 -	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPRIMENTO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM). (a) MENOR COMPRIMENTO DA ZTM; (b) MAIOR COMPRIMENTO DA ZTM.....	42
FIGURA 7 -	DIAGRAMA DA COLUNA DE ADSORÇÃO (a) E A COLUNA FINALIZADA (b).....	52
FIGURA 8 -	SUORTE DA COLUNA DE ADSORÇÃO. DIAGRAMA DOS SUORTES (a) E AS PEÇAS SUPERIOR E INFERIOR FINALIZADAS (b).....	53
FIGURA 9 -	BANHO DE PRÉ-AQUECIMENTO DO ÓLEO DIESEL. DETALHE DO INTERIOR DO BANHO (a) E BANHO COM CONTROLE DE TEMPERATURA (b).....	53
FIGURA 10 -	UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE BANCADA COM DETALHE DO ENCAMISAMENTO DA COLUNA.....	54
FIGURA 11 -	FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	55
FIGURA 12 -	REGRESSÃO LINEAR DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA.....	57
FIGURA 13 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DE ADSORÇÃO I – REGENERAÇÃO – ADSORÇÃO II.....	66
FIGURA 14 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS CICLOS DE DESSORÇÃO...	68
FIGURA 15 -	PORCENTAGEM DE ENXOFRE E NITROGÊNIO REMOVIDOS DO DIESEL COMERCIAL EM BATELADA PELOS CARVÕES ATIVADOS.....	76
FIGURA 16 -	CURVA DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=55 cm, DIESEL COMERCIAL.....	78
FIGURA 17 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL.....	80
FIGURA 18 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES (a) CAC3 L=10 cm E L=55cm E (b) CAC3.CuCl ₂ L=10 cm E L=55cm, DIESEL COMERCIAL.....	81

FIGURA 19 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, CARGA SINTÉTICA.....	82
FIGURA 20 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL E CARGA SINTÉTICA.....	83
FIGURA 21 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=55 cm, DIESEL COMERCIAL.....	85
FIGURA 22 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL.....	87
FIGURA 23 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl ₂ L=55 cm E L= 10 cm, DIESEL COMERCIAL.....	88
FIGURA 24 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, CARGA SINTÉTICA.....	88
FIGURA 25 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL E CARGA SINTÉTICA.....	90
FIGURA 26 -	PORCENTAGEM DE COMPOSTOS SULFURADOS (a) E NITROGENADOS (b) REMOVIDOS DO ÓLEO DIESEL ANTES (Ads I) E APÓS A REGENERAÇÃO.....	93
FIGURA 27 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO CAC3 PARA O ENXOFRE (a) E NITROGÊNIO (b).....	96
FIGURA 28 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO CAC3.CuCl ₂ PARA O ENXOFRE (a) E NITROGÊNIO (b).....	96
FIGURA 29 -	PORCENTAGEM DE COMPOSTOS SULFURADOS (a) E NITROGENADOS (b) REMOVIDOS DO ÓLEO DIESEL AO LONGO DAS ADSORÇÕES CONSECUTIVAS.....	99
FIGURA 30 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 (a) E CAC3.CuCl ₂ (b) ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO. L= 55cm, Q= 1 mL/min, DIESEL COMERCIAL [S] _i = 235,0 ppm.....	102
FIGURA 31 -	CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE DESSORVIDO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ PELO TOLUENO EM RELAÇÃO AO TEMPO (a) E AO VOLUME (b) PARA L= 55 cm..	
FIGURA 32 -	CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 L=55cm (a) E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm (b) ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO. DIESEL COMERCIAL.....	102
FIGURA 33 -	CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DESSORVIDO DOS CARVÕES CAC3 L=55 cm E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm, PELO TOLUENO EM RELAÇÃO AO TEMPO (a) E AO VOLUME (b).....	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA.....	32
TABELA 2 -	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES ATIVADOS FORNECIDOS PELA FBC.....	48
TABELA 3 -	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DIESEL COMERCIAL.....	48
TABELA 4 -	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS CONSTITUINTES DA CARGA SINTÉTICA.....	49
TABELA 5 -	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS DURANTE OS EXPERIMENTOS.....	50
TABELA 6 -	EQUIPAMENTOS QUE COMPÕEM A UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	51
TABELA 7 -	VALORES OBTIDOS NA AFERIÇÃO DOS TERMOPARES.....	57
TABELA 8 -	CORRIDAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA.....	62
TABELA 9 -	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLVENTES UTILIZADOS PARA REGENERAÇÃO.....	65
TABELA 10 -	CONDIÇÃO DOS ENSAIOS PRELIMINARES DE DESSORÇÃO.....	67
TABELA 11 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NAS ADSORÇÕES EM LEITO FIXO COM DIESEL COMERCIAL ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO.....	69
TABELA 12 -	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS CARVÕES.....	70
TABELA 13 -	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS GRANULARES.....	72
TABELA 14 -	CAPACIDADE ADSORTIVA OBTIDA EM BATELADA DOS CARVÕES PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS. DIESEL COMERCIAL, T= 40 °C.....	73
TABELA 15 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ COM L=55 cm E DIESEL COMERCIAL.....	79
TABELA 16 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVOES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ , L=10 cm DIESEL COMERCIAL.....	80
TABELA 17 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ , L=10 cm CARGA SINTÉTICA.....	83
TABELA 18 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ , E L=55 cm DIESEL COMERCIAL.....	86
TABELA 19 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ L=10 cm DIESEL COMERCIAL.....	87

TABELA 20 -	CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl ₂ , L=10 cm CARGA SINTÉTICA.....	89
TABELA 21 -	RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA (q) EM BATELADA DOS CARVÕES CAC3 e CAC3.CuCl ₂ PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS.....	91
TABELA 22 -	RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	94
TABELA 23 -	VALORES OBTIDOS NA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) AO NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95 %.....	95
TABELA 24 -	COMPARAÇÃO DE MÉDIAS ATRAVÉS DO TESTE DE TUKEY.....	97
TABELA 25 -	RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DURANTE OS CICLOS DE ADSORÇÃO – REGENERAÇÃO PARA O ENXOFRE E O NITROGÊNIO.....	98
TABELA 26 -	REMOÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS AO LONGO DAS ADSORÇÕES CONSECUTIVAS.....	100
TABELA 27 -	CAPACIDADE ADSORTIVA DO LEITO PARA O ENXOFRE ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO, L= 55 cm.....	
TABELA 28 -	CAPACIDADE ADSORTIVA DO LEITO PARA O NITROGÊNIO ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO.....	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AgNO ₃ -	Nitrato de Prata
ANP –	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM –	American Society for Testing and Materials
B.E.T –	Brunauer, Emmet e Teller
B.J.H –	Barret, Joyner e Halenda
BT –	Benzotiofeno
CA –	Carvão Ativado
CAC –	Carvão Ativado da Casca de Coco de Babaçu
CAC2 -	Carvão Ativado da Casca de Coco de Babaçu Amostra 2
CAC3 -	Carvão Ativado da Casca de Coco de Babaçu Amostra 3
CAC2.CuCl ₂ -	Carvão Ativado da Casca de Coco de Babaçu Amostra 2 impregnado com solução de CuCl ₂ .
CAC3.CuCl ₂ -	Carvão Ativado da Casca de Coco de Babaçu Amostra 3 impregnado com solução de CuCl ₂ .
CH ₂ Cl ₂ -	Diclorometano
CO –	Monóxido de Carbono
Cu -	Cobre
CuCl -	Cloreto Cuproso
CuCl ₂ -	Cloreto Cúprico
Cu ₂ Cl(OH) ₃ -	Hidróxido Cloreto de Cobre
Cu(NO ₃) ₂ -	Nitrato de Cobre (II)
DBT –	Dibenzotiofeno
DRX –	Difração de Raios X
EGR –	Exhaust Gas Recirculation
EN -	European Standards

FBC –	Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda
FID -	Flame Ionization Detector
FTIR –	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HC –	Hidrocarbonetos
HCl -	Ácido Clorídrico
HDN -	Hidrodesnitrogenação
HDS –	Hidrodessulfurização
HDT -	Hidrotratamento
H ₂ S -	Ácido Sulfídrico
HSAB -	Hard and Soft Acids and Bases
H ₂ SO ₄ –	Ácido Sulfúrico
IUPAC –	International Union of Pure and Applied Chemistry
LACAUTets –	Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos
MIBK -	Metil Isobutil Cetona
MP –	Material Particulado
N –	Nitrogênio
NBR -	Norma Brasileira Regulamentadora
Ni(NO ₃) ₂ -	Nitrato de Níquel (II)
NO _x –	Óxidos de Nitrogênio
P.E. -	Ponto de Ebulição
P.F. -	Ponto de Fusão
PPM –	Partes por Milhão
PROCONVE -	Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores
PROMOT –	Programa de Controle da Poluição do ar por Motociclos
REPAR –	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
S –	Enxofre
SCR –	Selective Catalityc Reduction

SO ₂ –	Dióxido de enxofre
SO ₃ –	Trióxido de Enxofre
SO _x –	Óxidos de Enxofre
UV -	Ultravioleta
XPS -	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
Zn(NO ₃) ₂ -	Nitrato de Zinco
ZTM -	Zona de Transferência de Massa
4-MDBT –	4-Metil-Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT –	4,6-Dimetil-Dibenzotiofeno

LISTA DE SÍMBOLOS

Ab -	Abertura média da peneira (mm)
C -	Concentração de adsorbato na saída da coluna no tempo t (ppm)
C_f -	Concentração final de adsorbato após adsorção em batelada (ppm)
C_{sat} -	Concentração de adsorbato na saída da coluna no ponto de saturação (ppm)
C_0 -	Concentração inicial de adsorbato na solução (ppm)
D_m -	Diâmetro médio das partículas de carvão ativado (mm)
L -	Comprimento do leito de carvão (cm)
m_{CA} -	Massa de adsorvente seco (g)
m_r -	Massa de carvão ativado retido em cada malha (g)
m_{TOTAL} -	Massa total de adsorbato enviada para a coluna (mg)
pH -	Potencial Hidrogeniônico (adimensional)
Q -	Vazão volumétrica do fluido ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
q -	Capacidade adsortiva em batelada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_{II} -	Capacidade adsortiva do carvão regenerado ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_{sat} -	Capacidade adsortiva do leito até a saturação ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
T -	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t_{rup} -	Tempo de ruptura (min)
t_{sat} -	Tempo de saturação (min)
t_{total} -	Tempo total de ensaio em leito fixo (min)
V -	Volume da Solução (mL)
V_{CA} -	Volume ocupado pelo carvão ativado (mL)
V_{ef} -	Volume total do efluente que passou através do leito (mL)
V_L -	Volume do leito de carvão (mL)
ε -	Porosidade do leito de carvão (adimensional)

η -	Dureza absoluta (adimensional)
ρ -	Massa específica da solução (g.mL^{-1})
ρ_L -	Densidade de empacotamento do leito (g.mL^{-1})
ρ_r -	Massa específica do adsorvente (g.mL^{-1})
χ -	Eletronegatividade Absoluta (adimensional)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 ÓLEO DIESEL	27
2.1.1 Compostos de enxofre e nitrogênio do Óleo diesel	28
2.1.2 Diesel e emissões: Legislação Ambiental Brasileira.	31
2.2 ADSORÇÃO	33
2.2.1 Adsorvente: Carvão Ativado	34
2.2.1.1 Carvão Ativado Impregnado	36
2.2.2 Adsorção em Leito Fixo	39
2.2.2.1 Projeto de uma coluna de Leito Fixo	40
2.2.2.2 Curvas de ruptura	40
2.3 DESSORÇÃO	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 MATERIAIS	48
3.1.1 Adsorventes	48
3.1.2 Carga de diesel comercial e sintético	49
3.1.2.1 Diesel comercial	49
3.1.2.2 Carga Sintética	50
3.2 EQUIPAMENTOS	51
3.2.1 Unidade de Adsorção em Leito Fixo	52
3.2.2 Calibração e Aferição dos Equipamentos	57
3.2.2.1 Calibração da bomba peristáltica	57
3.2.2.2 Aferição dos Termopares	58
3.3 MÉTODOS	59
3.3.1 Caracterização Física dos carvões ativados	59
3.3.1.1 Isotermas de Adsorção de N ₂	59
3.3.1.2 Determinação do diâmetro médio do carvão ativado granulado	59
3.3.1.3 Determinação da massa específica real	61
3.3.1.4 Impregnação dos carvões ativados com solução de CuCl ₂	61
3.3.1.5 Determinação da concentração de cobre impregnado por Espectrometria de Absorção Atômica	61
3.3.2 Adsorção	62
3.3.2.1 Adsorção em batelada	62
3.3.2.2 Adsorção em Leito Fixo	62
3.3.3 Análise da adsorção em Leito Fixo	64
3.3.3.1 Determinação da concentração de enxofre e nitrogênio do óleo diesel	65
3.3.4 Testes preliminares de dessorção por solventes	65
3.3.4.1 Otimização da temperatura de dessorção	68
3.3.4.2 Ciclos de dessorção	68
3.3.4.3 Dessorção em Leito Fixo	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CARVÕES ATIVADOS	71

4.1.1 Determinação das características físicas dos carvões ativados.....	71
4.1.2 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ , método B.E.T	72
4.2 ADSORÇÃO	74
4.2.1 Adsorção em batelada com diesel comercial	74
4.2.2 Adsorção em Leito Fixo.....	78
4.2.2.1 Curvas de ruptura em leito fixo para o enxofre.....	78
4.2.2.2 Curvas de ruptura em leito fixo para o nitrogênio.....	85
4.3 DESSORÇÃO	92
4.3.1 Estudo preliminar de dessorção por solventes.....	92
4.3.2 Otimização da temperatura de dessorção.....	95
4.3.3 Ciclos de dessorção	98
4.3.4 Regeneração em Leito Fixo	101
5 CONCLUSÃO	107
6 RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

Seguindo as tendências mundiais, o Brasil vem lançando legislações mais restritivas quanto à emissão de poluentes gerados a partir da queima de combustíveis fósseis. Entre as medidas adotadas para atender às legislações, está a redução de emissão de enxofre, pois os seus óxidos gerados na combustão do óleo diesel, são precursores da chuva ácida, além de serem responsáveis por elevados níveis de corrosão e de outros problemas ambientais.

Com isso, em 1986 foi lançado o Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores (PROCONVE), no qual o óleo diesel S50 (50 ppm (m/m) de enxofre) vem sendo gradualmente substituído pelo S10 (10 ppm (m/m) de enxofre) em 2013.

O tratamento atualmente utilizado nas refinarias para a remoção dos compostos sulfurados é a hidrodessulfurização (HDS), um processo de alto custo, que necessita condições elevadas de pressão, temperatura e catalisadores. Além disso, os compostos de nitrogênio presentes nas frações de petróleo competem pelos mesmos sítios ativos dos catalisadores utilizados para a remoção do enxofre, diminuindo a eficiência do tratamento (BABICH e MOULIJN, 2003; PAWELEC, *et al.*, 2011; STANISLAUS, MARAFI e RANA, 2010; XIAO, *et al.*, 2008).

Tendo em vista que as refinarias vêm processando petróleo pesado com níveis cada vez maiores de nitrogênio, aliadas à implementação de legislações mais restritivas e o elevado custo do processo atual de remoção do enxofre, esta problemática tem incentivado a comunidade científica na busca de processos complementares à Hidrodessulfurização, que sejam eficazes para a remoção seletiva dos compostos sulfurados e que permitam às refinarias a atender as novas legislações.

Dentre os processos que podem complementar a Hidrodessulfurização, tem-se a adsorção em carvão ativado, tecnologia que necessita de baixas pressões e temperatura, mostrando-se uma alternativa de baixo custo. Dentre os materiais utilizados para a adsorção, o carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado, por apresentar baixo custo, elevada área superficial e volume de microporos, além da possibilidade de ser impregnado com metais que auxiliem no processo de adsorção. Além disso, o Estado do Paraná conta com regiões

carboníferas, que produzem carvão vegetal em grande quantidade. Com isso, o principal objetivo do trabalho é estudar a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial através da adsorção em batelada e em coluna de leito fixo de carvão ativado, e investigar a regeneração do adsorvente.

Para a realização do trabalho as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- a. Selecionar um tipo de carvão adsorvente através da capacidade adsortiva obtida em testes em batelada;
- b. Instalar e adequar a unidade de adsorção em leito fixo de bancada;
- c. Desenvolver as metodologias de operação;
- d. Obter as curvas de ruptura para o adsorvente pré-selecionado em batelada e a partir destas determinar a capacidade adsortiva no leito até a saturação, densidade de empacotamento, porosidade do leito e tempos de ruptura e saturação;
- e. Avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente por quatro diferentes solventes;
- f. Definir a temperatura a ser utilizada para a regeneração;
- g. Realizar adsorções consecutivas após a etapa de regeneração;
- h. Realizar a regeneração em leito fixo.

O presente trabalho foi elaborado em seis capítulos, estruturados da seguinte forma:

- a. Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: Neste capítulo os conceitos relevantes que fundamentam a execução do trabalho são abordados, com destaque para o diesel e as novas Legislações brasileiras; a adsorção em leito fixo e em batelada assim como a regeneração do adsorvente. Alguns trabalhos relevantes também são citados.
- b. Capítulo 3 - Materiais e Métodos: Os materiais assim como as metodologias adotadas para a execução do trabalho são descritos neste capítulo.
- c. Capítulo 4 – Resultados e Discussão: Os resultados obtidos durante os experimentos são descritos e discutidos.
- d. Capítulo 5 – Conclusão: A conclusão do estudo com base nos resultados obtidos é realizada.
- e. Capítulo 6 – Recomendação para trabalhos futuros: Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas;

- f. Referências Bibliográficas: Estão descritos os artigos, livros, dissertações, teses e sites que serviram de base teórica para a execução do presente trabalho.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O desenvolvimento desta dissertação de Mestrado é uma das fases do projeto de pesquisa, no qual o objetivo principal é o desenvolvimento de um processo de remoção de sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial, que seja complementar à Hidrodessulfurização, a partir da utilização do carvão ativado como adsorvente. Com a substituição gradativa dos níveis de enxofre do óleo diesel, neste ano de 2013 entrou em vigor a etapa na qual o diesel S50 (50 ppm de enxofre) será substituído pelo diesel S10 (10 ppm de enxofre). Desta forma, a adsorção pode ser utilizada como um processo complementar ao HDS, na qual níveis mais baixos de enxofre no óleo diesel podem ser obtidos sem a necessidade da modificação dos processos atualmente utilizados. O projeto encontra-se em sua terceira fase, sendo que as duas fases anteriores serviram como base para o desenvolvimento da presente etapa.

Na primeira fase, desenvolvida por Pereira (2011), oito carvões ativados comerciais (cinco oriundos de casca de coco de babaçu e três de pinho), foram caracterizados química e fisicamente e avaliados quanto à suas capacidades adsorptivas pelos compostos sulfurados em um sistema em batelada. Foi utilizada uma carga sintética composta por bezotiofeno, representando os sulfurados e n-decano como matriz parafínica. Diferentes formas de impregnação de sais de cobre também foram avaliadas. A partir da avaliação de três diferentes metodologias, as quais empregavam CuCl , foi proposta uma nova metodologia empregando o CuCl_2 . Foi observado que os sais de CuCl apresentam baixa solubilidade em solução aquosa, necessitando de solução ácida para completa solubilização, e posterior lavagem para remoção do HCl presente no carvão. Foi então avaliado o CuCl_2 , o qual é solúvel em solução aquosa, não necessitando do emprego de HCl para solubilizá-lo e consequentemente da etapa de lavagem para remover o ácido. Além disso, os carvões impregnados com CuCl_2 apresentaram eficiências superiores aos

impregnados com CuCl em relação à adsorção do benzotiofeno em n-decano pelo carvão ativado.

Na segunda fase, desenvolvida por Cerávolo (2012), a capacidade adsortiva pelos compostos de enxofre e nitrogênio dos oito adsorventes foi avaliada preliminarmente com diesel comercial S500. Além disso, foram realizados estudos cinéticos de adsorção em batelada, utilizando carga sintética e comercial. A seletividade do adsorvente CAC3, o qual apresentou melhor capacidade adsortiva pelos sulfurados e nitrogenados com diesel comercial, foi avaliada a partir de misturas sintéticas binárias e ternárias, com o objetivo de analisar o efeito inibitório e competitivo dos nitrogenados e aromáticos em relação aos sulfurados. Os sistemas binários avaliados eram compostos por BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, quinolina e carbazol. Já as quatro diferentes misturas ternárias avaliadas eram compostas por: DBT+ quinolina; DBT + carbazol; DBT +naftaleno e DBT+ terc-butilbenzeno, sendo o n-decano a matriz parafínica utilizada em todas as misturas sintéticas binárias e ternárias. A seletividade obtida para o carvão CAC3, avaliada qualitativamente, mostrou que o carvão apresentou grande potencial em adsorver os compostos sulfurados, mesmo quando estes compostos estão em contato com nitrogenados e aromáticos.

Na terceira fase do projeto, realizada nesta dissertação, o objetivo principal é a montagem do sistema de adsorção em leito fixo, testes preliminares em batelada com os carvões que apresentaram resultados satisfatórios nas duas fases anteriores, sendo que o carvão CAC2 impregnado com solução de CuCl_2 foi o que apresentou os resultados mais satisfatórios na primeira fase com a carga sintética e, o carvão CAC3, foi o que apresentou a melhor capacidade de remoção dos sulfurados e nitrogenados do diesel comercial em sua forma original, não sendo avaliado impregnado com CuCl_2 . Tendo em vista estes dois resultados, foi necessária a etapa preliminar utilizando ambos os carvões (CAC2 e CAC3) nas suas formas originais e impregnados com CuCl_2 , utilizando diesel comercial para selecionar àquele com resultado mais satisfatório para estudo em leito fixo. Além disso, os carvões avaliados nesta terceira fase são de lotes diferentes dos utilizados nos estudos anteriores, sendo mais um fator determinante para os testes preliminares em batelada. Com isso, o carvão selecionado foi avaliado em leito fixo com o objetivo de obter as condições de operação do sistema dinâmico, como vazão

e altura do leito, além da capacidade de regeneração dos adsorventes após a saturação, a qual foi realizada com solventes (etanol, acetona, benzeno e tolueno).

Na quarta fase do trabalho, a ser realizada, serão avaliadas as diferenças de lotes dos carvões ativados, com base nas capacidades adsorptivas dos carvões impregnados e não impregnados com solução aquosa de CuCl_2 além de outros metais. Além disso, novas caracterizações as quais englobam difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho (FTIR), serão realizadas a fim de comparar a morfologia dos lotes. Cargas com maiores concentrações de enxofre e nitrogênio, que não passaram pelo processo de hidrodesulfurização também serão avaliadas quanto à capacidade do carvão em remover os sulfurados e nitrogenados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, que destila entre 180 °C e 380 °C. É utilizado em motores de combustão interna e de ignição por compressão (motores do ciclo diesel), empregados em automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias, tais como, geradores elétricos (PEREIRA, 2011; PETROBRAS, 2011).

Seu consumo, considerando apenas o óleo diesel de petróleo, segundo o Balanço Energético Nacional (2011), chegou a $46.230 \times 10^3 \text{ m}^3$ em 2010, sendo o maior dos últimos dez anos. Dentre os combustíveis utilizados no setor de transporte, o óleo diesel é o combustível mais utilizado, englobando 51% do total do consumo nacional, conforme FIGURA 1:

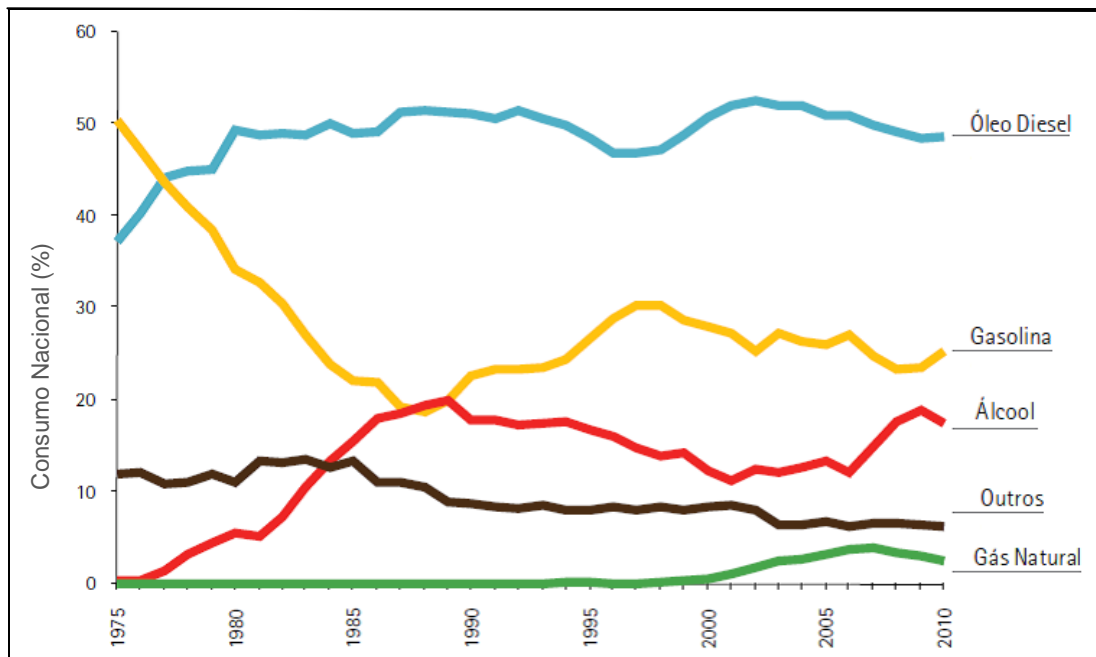


FIGURA 1 – ESTRUTURA DO CONSUMO ENERGÉTICO NO SETOR DE TRANSPORTE BRASILEIRO.

FONTE: ADAPTADO DE BRASIL, (2011).

Constituído basicamente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações enxofre, nitrogênio e oxigênio, o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com diferentes massas moleculares, composta principalmente por grupos parafínicos, naftênicos, aromáticos e em menor quantidade compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados (SPEIGHT, 2000; OLIVEIRA, 2004; STANISLAUS, MARAFI E RANA 2010; PETROBRAS, 2011).

Quando queimado, tratando-se de um combustível fóssil, libera vários poluentes que são nocivos à saúde e que contribuem para a degradação do ambiente urbano, com destaque para o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (CARVALHO, 2011).

Devido à formação de óxidos de enxofre, tais como o SO_2 (dióxido de enxofre) e SO_3 (trióxido de enxofre) gerados na combustão e à ação corrosiva destes, o enxofre é um dos elementos indesejáveis no óleo diesel. O trióxido de enxofre em contato com a água leva à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que além de ser poluente é altamente corrosivo, pois contribui na formação da chuva ácida e também envenena o conversor catalítico no tratamento dos gases de exaustão (McCAIN Jr, 1993; SANTOS, 2005; NAVARRO, 2007; PETROBRAS, 2011).

Durante a combustão, os compostos de nitrogênio são convertidos a NO_x , responsáveis pela formação do *smog* fotoquímico, uma névoa densa que contém poluentes, além de contribuírem para a formação da chuva ácida (CARVALHO, 2011).

2.1.1 Compostos de enxofre e nitrogênio do óleo diesel

O óleo diesel apresenta em sua composição um grande número de compostos orgânicos de enxofre. Normalmente estes compostos são divididos em dois grupos: o primeiro grupo compreende os benzotiofenos e seus derivados alquilados e o segundo grupo compreende os dibenzotiofenos e seus derivados alquilados (FIGURA 2) (STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010).

Dependendo da origem do petróleo, a distribuição dos compostos sulfurados pode variar assim como a concentração, que pode variar de 50 a 1800 ppm,

dependendo do tipo de óleo diesel produzido (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2003; NAVARRO, 2007; STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010).

Na hidrodesulfurização (HDS), os compostos de enxofre presentes no óleo diesel são convertidos a sulfeto de hidrogênio, pela reação destes na superfície de catalisadores, como Ni-Mo/Al₂O₃ - níquel molibdênio suportado em alumina ou Co-Mo/Al₂O₃ - cobalto e molibdênio suportado em alumina, e à presença de hidrogênio a elevadas pressões e temperaturas (BABICH e MOULIJN, 2003; PAWELEC *et al.*, 2011).

Além dos compostos sulfurados, o processo remove os compostos orgânicos nitrogenados e oxigenados, sendo que a reatividade dos compostos esta ligada a estrutura química. Assim tióis, sulfetos e dissulfetos e seus derivados alquilados reagem mais facilmente enquanto os compostos sulfurados aromáticos como o benzotiofeno e o dibenzotiofeno e seus alquilados mostram maior refratariedade em função do tamanho do anel aromático e da posição dos grupamentos alquilados. A exemplo, os compostos derivados alquilados do benzotiofeno nas posições 4- e 6-, são os que apresentam maior grau de dificuldade de serem removidos do óleo diesel, pois são menos reativos devido ao fenômeno denominado impedimento estérico (SONG e MA, 2003; YANG, 2003; BANDOSZ, 2006; XIAO, *et al.*, 2008; STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010).

Segundo Gates e Topsøe (1997), citado em Zeuthen, Knudsen e Whitehurst (2001), a reatividade dos compostos sulfurados apresenta a seguinte relação: DBT:4-MDBT:4,6-DMDBT é 10:3:1. Conclui-se, portanto, que são os compostos aromáticos alquilados como o 4,6-dimetildibenzotiofeno que são os últimos a serem removidos do óleo diesel.

Presentes no óleo diesel na forma de compostos básicos e neutros (FIGURA 2), os compostos nitrogenados apresentam um importante papel no processo de dessulfurização do óleo diesel. Seus compostos básicos e seus derivados alquilados (quinolina, anilina, piridina, acridina), e seus compostos neutros e derivados alquilados (pirrol, indol, carbazol), são fortes inibidores da dessulfurização (BRAUN, APPEL e SCHMAL 2003; NAVARRO, 2007; STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010).

A remoção dos compostos nitrogenados do diesel é realizada a partir do processo de Hidrodesnitrogenação (HDN). Tanto o HDS quanto o HDN são reações simultâneas que ocorrem no Hidrotratamento (HDT). Normalmente, os catalisadores empregados nesta

etapa são otimizados para o HDS, pois o teor de nitrogênio não é legislado (ZDENĚK, CINIBULK e GULKOVA, 2004).

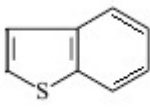
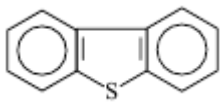
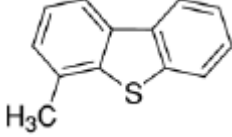
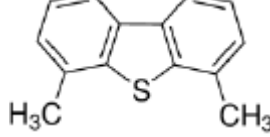
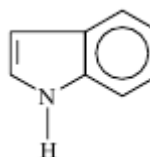
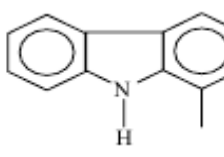

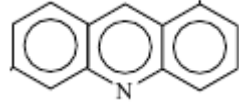
ENXOFRE				
	benzotiofeno	dibenzotiofeno	metildibenzotiofeno	4,6-dimetildibenzotiofeno
				
	Indol	carbazol	quinolina	Acridina

FIGURA 2 – PRINCIPAIS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS PRESENTES NO ÓLEO DIESEL.
FONTE: ADAPTADO DE SANTOS, (2011).

Além de apresentarem grande potencial poluidor quando queimados e se mostrarem fortes inibidores da dessulfurização do óleo diesel, os compostos básicos nitrogenados são conhecidos por terem um efeito inibitório nos catalisadores utilizados no processo de refino do petróleo. Eles adsorvem fortemente nos sítios ativos ocasionando o envenenamento dos catalisadores. Da mesma forma, os compostos neutros formam gomas de polimerização que obstruem queimadores e injetores de unidades de processamento de petróleo (LIU e NG, 2010; STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010; ZHANG *et al.*, 2010).

Esforços intensos têm sido dedicados ao desenvolvimento de um processo de pré-tratamento para a remoção seletiva dos compostos de enxofre e nitrogênio das correntes de óleo diesel (DAI *et al.*, 2008; HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2004; KIM *et al.*, 2006; KORIAKIN *et al.*, 2010). A remoção destes compostos requer elevadas temperaturas, pressão, reatores com grande volume e catalisadores mais ativos. Além disso, alguns estudos demonstraram que utilizando as tecnologias convencionais (HDT) para reduzir a concentração de enxofre de 500 ppm para 15 ppm em massa, seria necessário um aumento de três vezes da atividade do catalisador ou um aumento de três vezes no volume do reator, o que demanda maiores investimentos (MA, SUN e SONG 2002, HERNÁNDEZ-MALDONADO E YANG, 2004; PAWELEC *et al.*, 2011).

2.1.2 Diesel e emissões: Legislação Ambiental Brasileira

Com a necessidade de emissões cada vez menos poluidoras, as especificações brasileiras vêm acompanhando a tendência mundial, com relação à redução do teor de enxofre. Nos países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados no diesel possuem níveis muito baixos. No Japão, o teor máximo de enxofre no diesel é de 10 ppm. Em países europeus, desde 1996 o diesel comercializado já possuía aproximadamente 50 ppm de enxofre. A partir de 2005 todo o diesel comercializado nos Estados Unidos passou a ter concentração máxima de enxofre de 50 ppm. No entanto, tais valores de concentração já haviam sido atingidos em 1993 (PROJETO DESPOLUIR, 2008).

Em 1986, o governo federal brasileiro lançou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) que visava a redução das emissões de poluentes pelos automóveis e veículos comerciais negociados no Brasil. Desde 1993, de forma gradativa, foram estabelecidos limites máximos que chegaram a reduzir em mais de 90% as emissões unitárias de vários poluentes pelos veículos. Em janeiro de 2009 entrou em vigor a etapa P-5 do PROCONVE (automóveis) e PROMOT (motocicletas), que estabelecem prazos escalonados para os limites máximos de emissões, bem como exigências tecnológicas para os seus motores, pelo qual a quantidade máxima tolerável de enxofre no óleo diesel passou a ser de 50 ppm para o diesel comercializado nas capitais brasileiras (BRASIL, 2008; CARVALHO, 2011).

Em 2012, com a entrada da etapa P-7 um novo diesel, denominado S50 (50 ppm de enxofre), passou a ser disponibilizado nos principais corredores rodoviários, grandes centros urbanos e suas periferias. A partir de 2013, conforme FIGURA 3, o óleo diesel S50 será substituído pelo S10 (10 ppm de enxofre) (PROCONVE, 2012).

Tendo em vista que a frota de veículos mais que triplicou nesse período e que a tendência é continuar crescendo a taxas superiores a 10% ao ano, os efeitos benéficos da medida foram reduzidos, pois com mais veículos circulando, maior a quantidade de emissões de poluentes. Com isso, o PROCONVE já chegou a um patamar em que níveis maiores de redução são muito difíceis de alcançar sem que haja a implementação de novas tecnologias (CARVALHO, 2011).

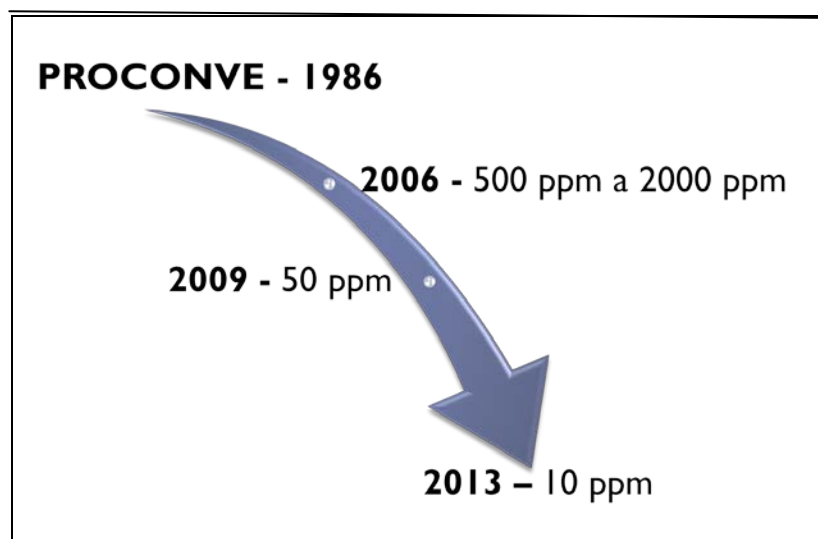


FIGURA 3 – REDUÇÃO GRADATIVA DOS TEORES DE ENXOFRE DO DIESEL COM O LANÇAMENTO DO PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTÔMOTORES (PROCONVE).

FONTE: O AUTOR (2013).

Uma das mudanças tecnológicas desenvolvidas para aplicação para aplicação em caminhões e ônibus, com o objetivo de reduzir a emissão de NO_x é denominada EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) na qual o gás de escapamento retorna à admissão, reduzindo a temperatura da combustão devido à menor concentração de oxigênio e a emissão de óxido de nitrogênio (NO_x). A outra tecnologia é a SCR (*Selective Catalytic Reduction*). Trata-se de uma redução catalítica seletiva na qual um reagente líquido a base de uréia (o Arla 32) é pulverizado no gás de escapamento, desencadeando uma reação química no catalisador que transforma o óxido de nitrogênio em nitrogênio e vapor d'água neutralizando a geração de NO_x (PROCONVE, 2012).

Uma das estratégias para diminuição de emissão de SO_x consiste na extração do enxofre dos combustíveis antes de sua queima. Tendo em vista que a dessulfurização a partir do HDS é um processo que demanda pressão elevada, altas temperaturas, grandes volumes de reatores e o emprego de hidrogênio, novos processos alternativos que removam seletivamente os compostos de enxofre e nitrogênio da corrente de diesel vêm sendo estudados nos últimos anos. A busca é por um processo menos severo que os atualmente utilizados nas refinarias e que demande menor consumo de energia. Dentre estes processos alternativos têm-se os processos adsortivos, que combinados ao hidrotratamento podem ser aplicados

como forma alternativa para a remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio (YANG, 2003).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo heterogêneo de separação em que moléculas de uma fase gasosa ou líquida são transferidas para a superfície de uma fase sólida. As moléculas que compõem a fase fluida são denominadas adsorbatos; já a superfície da fase sólida que adsorve as moléculas é denominada adsorvente. (RUTHVEN, 1984; MATEUS, 2009).

A adsorção é provocada pelas interações entre moléculas da fase fluida e o sólido adsorvente. Dois tipos de forças estão envolvidas, dando origem a fisissorção, ou adsorção física, e a quimissorção, ou adsorção química. Na fisissorção as forças são as mesmas que as responsáveis pela condensação de vapores e desvios a partir do comportamento do gás ideal. Caracteriza-se por uma baixa interação entre o fluido e o sólido, sendo empregada nos processos de separação de compostos de misturas, por ser rápida e facilmente reversível. As forças envolvidas na adsorção física incluem tanto as forças de *Van der Waals* (dispersão-repulsão) como interações eletrostáticas (polarização, dipolos e quadripolos). Já as interações da quimissorção são, essencialmente, as responsáveis pela formação de compostos químicos (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999). A TABELA 1 apresenta as principais características da adsorção física e da adsorção química.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA

Fisissorção	Quimissorção
Fenômeno geral com um grau relativamente baixo de especificidade	É dependente da reatividade do adsorvente e de adsorção
Em altas pressões relativas, a fisissorção normalmente ocorre como uma multicamada.	Moléculas adsorvidas quimicamente estão ligadas à parte reativa da superfície e a adsorção é necessariamente limitada a uma monocamada.
Algumas moléculas adsorvidas fisicamente mantêm a sua identidade e ao serem dessorvidas, retornam para a fase fluida na sua forma original.	Moléculas adsorvidas quimicamente ao sofrerem reação ou dissociação, perdem sua identidade e não podem ser recuperadas por dessorção.
A fisissorção é sempre exotérmica, além de ser um processo espontâneo.	A quimissorção é endotérmica e praticamente irreversível

FONTE: ADAPTADO DE RUTHVEN, (1984).

Quando comparada com outros processos de separação, a adsorção apresenta uma alta seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984).

O processo global de adsorção envolve uma série de etapas. Quando o fluido passa em torno da partícula em um leito fixo, o soluto primeiro se difunde desde o volume de fluido até toda a superfície externa da partícula. Em seguida, o soluto se difunde até o interior dos poros para a superfície do mesmo. Por último, o soluto é adsorvido sobre a superfície. A força motriz que permite a migração do soluto através da partícula é o gradiente de concentração entre o seio da fase fluida e a superfície do sólido adsorvente. Desta forma, o processo de adsorção global envolve uma série de passos. (GEANKOPLIS, 1998).

Existem muitos tipos de adsorventes empregados nas mais diversas áreas, desde remoção de contaminantes de soluções aquosas (BRINQUES, 2005; MURANAKA, 2010; FERRAZ, 2011; CHEN *et al.*, 2012; SZE e McKAY, 2012), adsorção de fármacos (ÇALIŞKAN *et al.*, 2012), à separação de isômeros aromáticos (SILVA, MOTA e RODRIGUES, 2012). Porém, dentre os adsorventes o mais comumente utilizado é o carvão ativado (YANG, 2003).

2.2.1 Adsorvente: Carvão Ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado. Sua fabricação e utilização datam do século XIV. Sua utilidade deriva principalmente do grande volume de microporos e mesoporos resultando na elevada área superficial, entre aproximadamente 300 e 4000 m²/g medida pelo método B.E.T, sendo a maior entre todos os adsorventes. A elevada área superficial dos carvões ativados é desenvolvida durante a etapa de ativação do mesmo, assim como sua porosidade. Os métodos de ativação comumente utilizados estão divididos em ativação física e ativação química. Na ativação física, o carvão é submetido a elevadas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C na presença de oxidantes leves, tais como o dióxido de carbono (CO₂), com o objetivo de manter a queima do carvão controlada, evitando a completa carbonização. Já na ativação química são utilizados agentes químicos ativantes, os quais podem ser agentes ácidos tais como o cloreto de zinco (ZnCl₂),

ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico ou agentes básicos, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) e necessita de menores temperaturas que a ativação física (YANG, 2003 ;OLIVEIRA *et al.*, 2008; MEIO FILTRANTE, 2013).

A escolha do adsorvente é uma etapa muito importante, pois cada carvão ativado granular disponível comercialmente apresenta propriedades que o torna mais adequado para certas aplicações. Além da capacidade de adsorção e a seletividade, a capacidade de regeneração, pequena queda de pressão e resistência mecânica para suportar o transporte e o manuseio também são consideradas (FOUST *et al.*, 1982; CLARK e LYKINS Jr, 1991).

Em contraste com outros adsorventes, o carvão ativado apresenta superfície não polar ou apenas ligeiramente polar como um resultado dos grupos óxidos e das impurezas inorgânicas presentes na superfície (YANG, 2003). Essa propriedade única confere ao carvão ativado as seguintes vantagens:

- Devido a sua grande e acessível superfície interna (e grande volume de poros), o carvão adsorve mais moléculas orgânicas apolares e fracamente polares que outros adsorventes.
- O calor de adsorção é geralmente menor em carvão ativado do que em outros adsorventes. Isto é porque forças de *Van der Waals* estão disponíveis como as principais forças de adsorção. Consequentemente a remoção das moléculas adsorvidas é relativamente fácil, resultando em níveis de energia mais baixos para a regeneração do adsorvente.
- É o único adsorvente comercial utilizado para processos de separação e purificação sem necessitar de uma remoção de umidade rigorosa.

Os parâmetros normalmente avaliados nos carvões ativados são umidade, índice de iodo, índice de melaço, densidade aparente, pH, granulometria e área superficial.

Segundo *American Society for Testing and Materials Annual Books* (ASTM STANDARDS, 1989), citado por Piza (2008), a umidade é combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto, sendo que a incorporação de água normalmente ocorre durante a fabricação, transporte e armazenamento.

O número de Iodo fornece um índice de porosidade relativo a pequenos poros. É uma medida do teor de microporos do carvão ativado (0 a 20 Å, ou até 2

nm) por adsorção de iodo a partir de uma solução. Isso é equivalente a uma área superficial entre 900 m²/g e 1100 m²/g. Basicamente, o número de iodo é uma medida do iodo adsorvido nos poros e, como tal, é uma indicação do volume de poro disponível no carvão ativado (ACTIVATED CARBON-MANUFACTURER, 2013; MEIO FILTRANTE, 2013).

O índice de melaço é uma medida do teor de mesoporos do carvão ativado (maior do que 20 Å, ou maior do que 2 nm) a partir da adsorção de solução de melaço. Um número de melaço elevado indica uma adsorção elevada de moléculas grandes. Dados dois carvões ativados com volumes de poros semelhantes para a adsorção, o que apresentar o maior número de melaço terá geralmente poros maiores, resultando em uma transferência mais eficiente do adsorbato para dentro do espaço de adsorção (ACTIVATED CARBON-MANUFACTURER, 2013).

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume ocupado pelo carvão ativado. Já o pH é obtido a partir da avaliação do extrato aquoso, sendo que a adsorção é notavelmente influenciada pelo pH do carvão ativado, sendo este parâmetro otimizado para a aplicação do adsorvente (PIZA, 2008; MEIO FILTRANTE, 2013). A granulometria expressa o tamanho das partículas dos carvões, o qual deve possuir um tamanho que permita o melhor desempenho de adsorção. Já a área superficial expressa a área superficial total do carvão ativado, a qual apresenta influência na capacidade adsorptiva do carvão ativado (MEIO FILTRANTE, 2013).

2.2.1.1 Carvão Ativado Impregnado

Os carvões ativados impregnados foram utilizados pela primeira vez na primeira Guerra Mundial, com o objetivo de proteger as vias respiratórias dos militares contra os gases de guerra. Porém, ao serem impregnados, além da modificação superficial e aumento da capacidade de adsorção, estes carvões tornam-se mais reativos, podendo ser amplamente utilizado em vários processos, tanto na indústria, quanto para a proteção humana (BANSAL e GOYAL, 2005).

A impregnação é um tipo de modificação química na superfície do carvão ativado, conforme demonstrado na FIGURA 4, na qual uma fina camada de substâncias que geralmente não modificam significativamente o pH do carvão

ativado é depositada em sua superfície interna. Normalmente, a impregnação é realizada com metais ou com materiais poliméricos. Além disso, outras formas de modificação na estrutura dos carvões também vêm sendo estudadas ao longo dos anos, porém cada técnica apresenta vantagens e desvantagens em relação umas às outras. O que irá definir a técnica a ser utilizada é a aplicação do carvão ativado após a modificação (YIN, AROUA e DAUD, 2006).

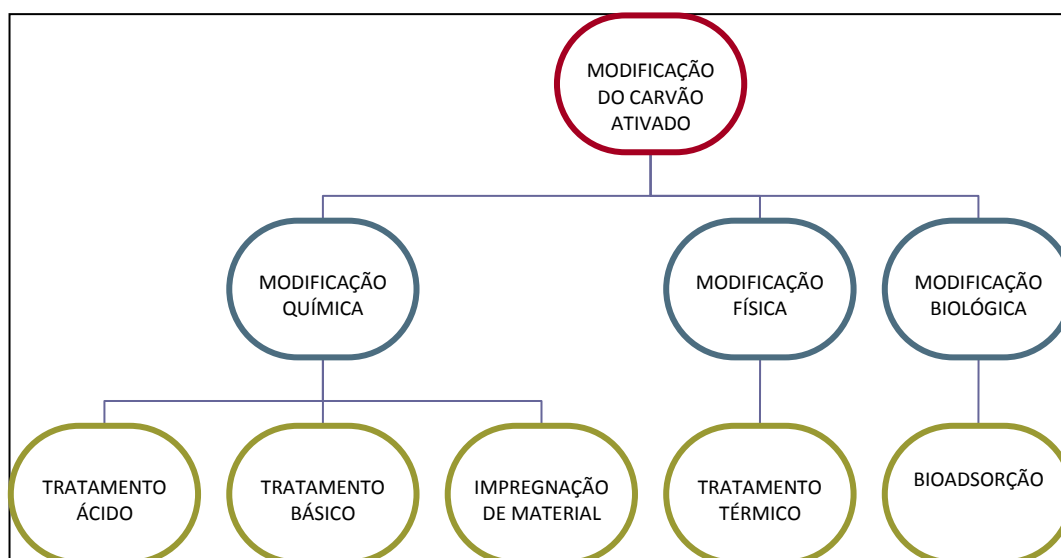


FIGURA 4 – CATEGORIA DAS TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.
FONTE: ADAPTADO DE YIN, AROUA e DAUD, (2006).

A impregnação de metais e outros materiais em carvão ativado e também em outros adsorventes, visando à remoção dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel, vêm despertando interesse de novas pesquisas. Yu *et al.*, (2007) estudaram a energia de ativação da dessorção do DBT de carvão ativado de casca de coco e o mesmo carvão impregnado separadamente com diferentes íons de metais de transição: Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} . Realizaram a impregnação com soluções 0,1 M de AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ por 12 h à temperatura ambiente. A adsorção foi realizada com 5 mL de uma amostra 0,02 M de DBT em metanol durante 30 min. A TDP (dessorção à temperatura programada) foi realizada em uma coluna de leito fixo de 0,2 cm de diâmetro e 0,5 cm de comprimento, e a concentração de DBT na saída foi determinada por um cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID). A TDP é uma técnica de análise de superfície geralmente utilizada para estimar a energia de ligação entre o adsorbato e o

adsorvente. Os resultados indicaram dois picos distintos de dessorção para o DBT para os carvões carregados com Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Atribuíram os dois picos distintos a dois sítios ativos existente na superfície do carvão: um relacionado à interação entre o DBT e a superfície do carvão, e o outro à interação do DBT com o íon metálico. Já para o carvão impregnado com Fe^{3+} foi observado apenas um pico de dessorção, o que leva a crer que o Fe^{3+} não promoveu o surgimento de novos sítios de adsorção. Ao estimarem a energia de ativação de dessorção, observaram que ela foi maior para os carvões carregados com Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} (92,96 kJ/mol, 69,32 kJ/mol, 74,91 kJ/mol, 88,64 kJ/mol respectivamente), sendo ela maior que a obtida para o carvão original (54,65 kJ/mol), o que sugere que a presença destes íons metálicos na superfície do carvão aumenta a interação da superfície com o DBT. Xiao *et al.*, (2008) avaliaram a adsorção de benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) em zeólitas e carvão ativado impregnados com cinco tipos de íons de metais de transição: Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} . Observaram que para os diferentes metais impregnados foram obtidas diferentes capacidades adsorptivas, seguindo a ordem: $\text{Ag}^+/\text{AC} > \text{Ni}^{2+}/\text{AC} > \text{Cu}^{2+}/\text{AC} > \text{AC} > \text{Fe}^{2+}/\text{AC}$. Para as zeólitas a maior capacidade adsorptiva obtida foi para o Ag^+/Y . Observaram que para elevadas concentrações de benzotiofeno (entre 7 e 10 mmol/L) o carvão ativado apresentou maior capacidade adsorptiva quando comparado com a zeólita carregada com o mesmo íon correspondente, devido à sua elevada área superficial. Seredych *et al.*, (2012) estudaram a remoção de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) de uma carga modelo de diesel com 20 ppm de enxofre total, através da adsorção em um material impregnado com fósforo. Utilizaram uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4), mantendo uma proporção de 0,80 g/g de carvão ativado (CA). Observaram que o tratamento com ácido fosfórico aumentou a capacidade adsorptiva em 30% e que a presença de fósforo, especialmente na forma de pirofosfatos e pentóxido de difósforo (P_2O_5), aumentou a capacidade e a seletividade de adsorção do dibenzotiofeno.

Apesar do aumento considerável da capacidade adsorptiva do carvão ativado após a impregnação de metais, este processo pode reduzir a área BET assim como o volume de poros (YIN, AROUA e DAUD, 2006).

2.2.2 Adsorção em leito fixo

A adsorção em leito fixo é um processo transiente, onde o adsorvente é mantido fixo na coluna de forma que ao passar o fluido com o contaminante a ser removido, as partículas não se movimentam no interior da coluna (KLEINUBING, 2006).

Na maioria dos processos de adsorção o fluido a ser tratado percorre o leito fixo, com uma taxa de fluxo constante. Variáveis como o tamanho da partícula, velocidade do fluido, dimensões do leito e a queda de pressão têm um impacto importante sobre a economia do processo, uma vez que determinam o custo de bombeamento, bem como a extensão da mistura axial e as propriedades de transferência de calor (RUTHVEN, 1984; GEANKOPLIS, 1998).

Recentemente, muitos trabalhos vêm destacando a aplicação do carvão ativado comum e impregnado em leito fixo para a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel assim como de outros combustíveis. Dai *et al.*, 2008 estudaram a dessulfurização de diesel comercial e sintético (tiofeno e benzotiofeno) em leito fixo de carvão ativado. Foram testados sete tipos de carvão impregnados com formaldeído e um carvão não impregnado. A capacidade de adsorção de enxofre foi estudada em uma coluna com 200 mm de comprimento e diâmetro interno de 10 mm. A vazão utilizada foi de 1 mL/min e temperatura de 70 °C. Após a adsorção realizaram um tratamento oxidativo para remover os compostos de enxofre que permaneceram. Conseguiram reduzir o teor de enxofre do combustível comercial de 1697 ppm para 14 ppm. Muzic, Sertic-Bionda e Adzamic (2011) estudaram a dessulfurização do diesel comercial (15 ppm m/m de enxofre) em coluna de leito fixo com carvão ativado, utilizando uma coluna com diâmetro interno de 2,2 cm. Testaram três alturas efetivas de leito (9,6 cm, 18,8 cm e 28,4 cm) e três vazões (15 mL/min, 20 mL/min e 25 mL/min), a 50 °C. A menor concentração de enxofre na saída da coluna ($[S] = 2,86 \text{ mg/Kg}$) foi obtida para a vazão de 15 mL/min e altura do leito de 28,4 cm, com a vazão mais baixa e maior comprimento de leito. Bu *et al.*, (2011) estudaram a dessulfurização de diesel comercial (398 ppm de enxofre) e carga Sintética (400 ppm de enxofre) em batelada e em coluna de leito fixo de carvão ativado. Avaliaram a influência dos compostos policíclicos aromáticos na adsorção dos compostos sulfurados refratários. Utilizaram um volume de leito de 26

mL. Obtiveram uma capacidade adsortiva de 13,1 mg S/g CA em leito fixo com a carga Sintética sem a presença dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Observaram que a presença destes compostos reduz a capacidade adsortiva do leito sendo que hidrocarbonetos com três anéis aromáticos (naftaleno, antraceno ou fenantreno) apresentaram maior influência na redução da capacidade adsortiva do 4,6-DMDBT que os compostos com dois anéis aromáticos (naftaleno). Com base nos trabalhos aqui citados, o estudo da adsorção em carvão ativado para a remoção dos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel, mostra-se como uma alternativa promissora.

2.2.2.1 Projeto de uma coluna de leito fixo

O projeto de leitos fixos para adsorção pode ser um procedimento complicado devido à interação de diversos mecanismos físicos envolvidos na adsorção. O projeto depende das características do afluyente a ser tratado e do objetivo do tratamento, pois estes fatores estabelecem as necessidades de desempenho afetando a escolha da configuração do sistema, tamanho do equipamento e também influenciam no custo do sistema (FOUST *et al.*, 1982; CLARK e LYKINS Jr, 1991).

Algumas propriedades do adsorvente estão envolvidas nos cálculos do projeto de adsorvedores. Normalmente, experimentos em escala laboratorial são realizados com o objetivo de obter dados necessários para a ampliação de escala. As propriedades necessárias no cálculo de dimensionamento são: densidades, porosidade, dados de equilíbrio, cinética e fluidodinâmica em leito fixo através das curvas de ruptura (GEANKOPLIS, 1998; KNAEBEL, 2008).

2.2.2.2 Curvas de Ruptura

As curvas de ruptura são importantes para o projeto, pois definem a relação entre os parâmetros físico-químicos do sistema solvente-soluto-adsorvente, incluindo a vazão, tamanho do leito, taxa de exaustão do carvão, a seleção do número de colunas em um sistema com mais de um adsorvedor em série e o objetivo do

tratamento. A análise da curva de ruptura fornece informações necessárias para dimensionar um sistema de adsorção e de regeneração. O tempo de contato selecionado será o que produz um volume razoável de adsorvedor assim como a frequência de reativação (CLARK e LYKINS Jr, 1991).

A representação gráfica da adsorção em leito fixo é realizada através das curvas de ruptura, conforme FIGURA 5. São obtidas traçando a relação entre a concentração de saída no tempo t e a concentração inicial em função do tempo de amostragem.

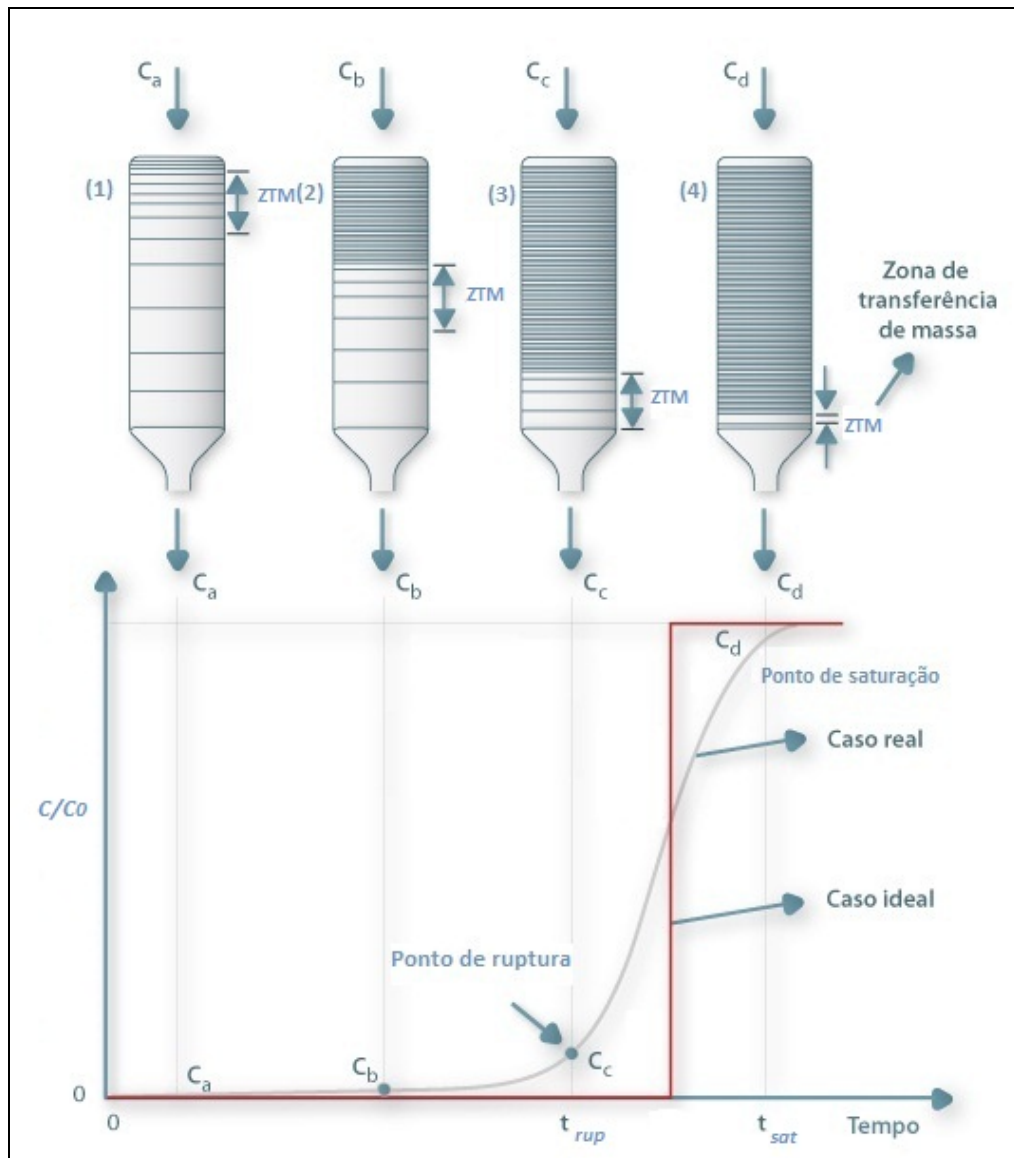


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO, COM FLUXO DESCENDENTE.

FONTE: ADAPTADO DE LABVIRTUAL, (2011).

Durante a adsorção, as concentrações de soluto nas fases sólida adsorvente e fluida variam com o tempo e com a posição no leito fixo. A região ativa do leito onde ocorre a adsorção é denominada de Zona de Transferência de Massa (ZTM). Para trás da ZTM diz-se que o leito está em equilíbrio com a fase fluida e para frente desta zona não existe transferência de massa, pois o fluido chega livre de adsorbato (GEANKOPLIS, 1998; MATEUS, 2009).

Na entrada do leito assume-se que o sólido não apresenta nenhum soluto no início do processo. Conforme o fluido entra em contato com o leito na entrada da coluna, ocorre a maior parte da transferência de massa e adsorção (Coluna-1, FIGURA 5). Quando o fluido passa pelo leito, a concentração de adsorbato diminui muito rapidamente antes do fim do leito. Depois de algum tempo, o sólido que está localizado perto da entrada da coluna está praticamente saturado, e a maior parte da transferência de massa e adsorção ocorrem a um ponto agora ligeiramente mais longe da entrada e a concentração de adsorbato do efluente continua baixa na saída da coluna (Coluna-2, FIGURA 5). Num tempo posterior, o perfil da zona de transferência de massa, onde ocorre a maioria das alterações de concentração foi movido mais para o interior do leito (Coluna-3, FIGURA 5), ocorrendo um aumento gradativo na concentração de adsorbato na saída da coluna. Tem-se então o tempo de ruptura. Admite-se que a ruptura ocorre quando a relação de concentração C/C_0 é igual a 0,05 ou 0,10. A partir do ponto de ruptura, a concentração de adsorbato na saída do leito aumenta rapidamente até o ponto no qual o leito perde sua eficiência, sendo neste ponto C/C_0 igual ou superior 0,95 (Coluna-4, FIGURA 5). Tem-se então a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1998; MATEUS, 2009).

Na entrada, o sólido está próximo da saturação, e a concentração do fluido permanece quase constante até a Zona de Transferência de Massa, onde descende rapidamente para quase zero. A diferença de concentrações é a força motriz para a transferência de massa. Quanto menor for o comprimento da ZTM (FIGURA 6 - a), mais próxima da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção e menor resistência à difusão (GEANKOPLIS, 1998; KLEINUBING, 2006).

A análise das curvas de ruptura é realizada através do cálculo da capacidade de adsorção até a saturação e de outros parâmetros relativos ao leito (GEANKOPLIS, 1998; BRINQUES, 2005; AKSU, ÇAĞATAY e GÖNEN, 2007; COELHO, 2009; ; FERRAZ, 2011; CHEN *et al.*, 2012):

- Capacidade de adsorção até a saturação (mg/ g CA), dada pela Equação 1:

$$q_{sat} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot 10^{-3}}{m_{CA}} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração de adsorbato na entrada da coluna (ppm), Q é a vazão volumétrica do fluido (mL/min), m_{CA} é a massa de adsorvente seco (g), C_{sat} é a concentração de adsorbato na saída da coluna no ponto de saturação (ppm).

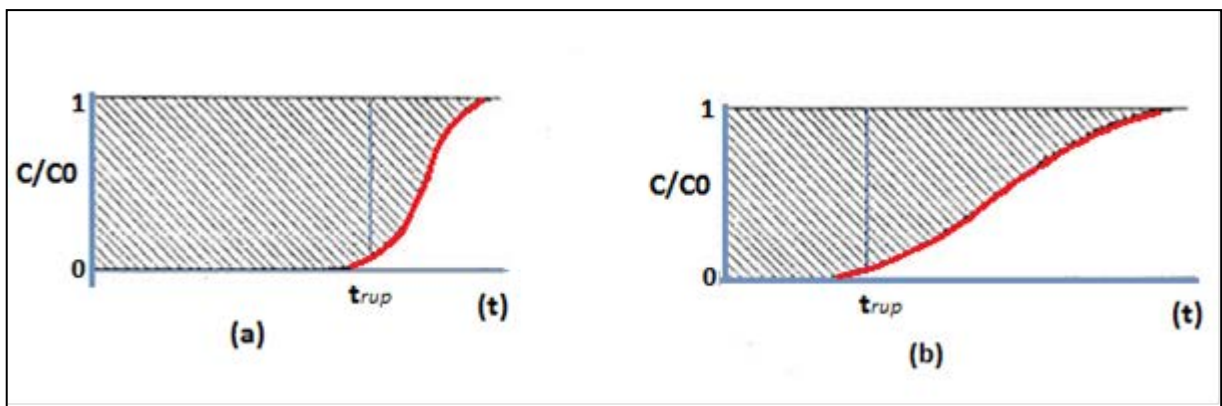


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPRIMENTO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM). (a) MENOR COMPRIMENTO DA ZTM; (b) MAIOR COMPRIMENTO DA ZTM. FONTE: ADAPTADO DE KLEINUBING, (2006).

- Volume total do fluido efluente: O volume total de efluente que passou através do leito pode ser calculado pelo produto da vazão (mL/min) pelo tempo total do ensaio (min) até a saturação, conforme Equação 2:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad (2)$$

Onde V_L é o volume do leito (mL).

- A quantidade de adsorbato enviada para a coluna pode ser obtida a partir da Equação 3:

$$m_{TOTAL} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad (3)$$

Onde m_{TOTAL} é a massa total de adsorbato enviada para a coluna (mg), C_0 é a concentração de enxofre na entrada da coluna (mg/L), t_{total} é o tempo total da corrida (min).

- O tempo de ruptura é obtido quando a concentração de saída atinge 10% do valor da entrada, ou seja, $\frac{C}{C_0} = 0,10$.
- O tempo de saturação é o tempo correspondente à quantidade adsorvida até a saturação do leito, ou seja, é quando a concentração de saída dividida pela concentração de entrada é 0,95.
- A densidade de empacotamento do leito é obtida a partir da equação 4:

$$\rho_L = \frac{m_{CA}}{V_L} \quad (4)$$

onde V_L é o volume do leito de carvão (mL).

- Porosidade do leito: É a relação do volume de vazios pelo volume do leito. É obtida a partir da Equação 5:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{m_{CA}}{\rho_r \cdot V_L} \quad (5)$$

Onde ρ_r é a massa específica do adsorvente (g/mL).

2.3 DESSORÇÃO

Para tornar a adsorção um processo cíclico são necessárias duas etapas: A adsorção e dessorção. O principal objetivo da dessorção é restaurar a capacidade de adsorção do adsorvente, assim como recuperar os componentes presentes na fase adsorvida (SUZUKI, 1989).

Na etapa de regeneração, o equilíbrio termodinâmico do sistema é alterado. Dentre os mecanismos utilizados nesta etapa destacam-se:

- a. Dessorção por corrente de gás inerte;
- b. Dessorção à alta temperatura;
- c. Dessorção por extração dos adsorbatos por solventes e;
- d. Remoção dos adsorbatos pela decomposição química, térmica, fotocatalítica e bioquímica;

Os métodos a e b são normalmente utilizados para a regeneração de adsorventes utilizados na adsorção de gases e os métodos c e d são específicos para adsorção em fase líquida (SUZUKI, 1989).

Uma compreensão profunda entre o comportamento da adsorção e dessorção pode fornecer informações úteis para o desempenho do adsorvente, pois a regeneração afeta consideravelmente os processos de adsorção seguintes, ou seja, a força de ligação entre os compostos de enxofre e nitrogênio e os adsorventes. (LIN, *et al.*, 2011).

Muitas formas de regeneração de adsorventes vêm sendo estudadas nos últimos anos. Regeneração térmica (NAVARRO, 2007; LEE, KIM e LEE, 2011; BLANCO-BRIEVA, *et al.*, 2012), bio-regeneração (LI, *et al.*, 2008), oxidação (CHARINPANITKUL e TANTHAPANICHAKOON, 2011), regeneração por microondas (ÇALIŞKAN, *et al.*, 2012; FOO e HAMEED, 2012), regeneração por solventes (COONEY, NAGERLS e HINES 1983; ALMARRI, MA e SONG, 2009; KORIAKIN, PONVEL e LEE, 2010; GUO, *et al.*, 2011; LIN, *et al.*, 2011; ZANELLA, 2012).

Segundo Velu *et al.*, (2003) citado por Lin *et al.*, (2011), existem várias razões para utilizar o método de regeneração por lavagem com solventes. É um método que evita a emissão de SO_x , gerados pela regeneração oxidativa ou H_2S , gerado pela regeneração redutiva. Além disso, os solventes orgânicos podem ser recuperados e os compostos de enxofre podem ser concentrados e tratados. Li & Den (2006), citado por Guo *et al.*, (2011) enfatizam também que a regeneração por solventes é uma técnica fácil e prática de implementar em um processo produtivo, portanto foi a metodologia de regeneração adotada no presente estudo.

Alguns trabalhos científicos citando a regeneração dos adsorventes têm sido publicados nos últimos anos. Dentre os trabalhos que utilizaram como método a regeneração por solventes, e que contribuíram para o desenvolvimento desta

dissertação tem-se o trabalho desenvolvido por Hernández-Maldonado, Qi e Yang (2005) os quais realizaram a regeneração utilizando como dessorvente uma mistura de 30% benzeno e 70% octano em massa e temperatura ambiente. Conseguiram dessorver 11% do total de enxofre adsorvido em $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de um sistema de ultrassom à frequência de 40 kHz.

Wang *et al.*, (2006) realizaram a dessorção de aproximadamente 74% do enxofre proveniente de combustível de aviação adsorvido em carvão ativado impregnado com paládio PdCl_2/AC , utilizando benzeno como dessorvente na temperatura de 70 °C. Já Wang e Yang, (2007) testaram a dessorção de enxofre em PdCl_2/AC utilizando como dessorvente uma mistura de 30% benzeno e 70% octano em massa a 50 °C. Obtiveram 45% da dessorção de enxofre em um sistema estático e 65% em um sistema com ultrassom. Dai *et al.*, (2008) estudaram a remoção de tiofenos adsorvidos em carvão ativado com dois diferentes solventes, etanol e acetona, à temperatura ambiente. Após altas temperaturas (não informadas), foi realizada a lavagem com os solventes. Praticamente toda a capacidade de adsorção do carvão após a regeneração com ambos solventes foi recuperada. Almarri, Ma e Song, (2009) realizaram a regeneração de três carvões ativados, utilizados em leito fixo após a adsorção de compostos nitrogenados (indol e quinolina) e sulfurados (DBT e 4,6-DMDBT) de uma carga sintética, com 641 ppm de enxofre, 280 ppm de nitrogênio e 0,436 ppm de aromáticos em massa. A regeneração foi realizada até que a concentração de enxofre e nitrogênio no tolueno, solvente utilizado para a regeneração, fosse próxima de zero. Para os carvões foram necessárias 15 g de tolueno/ g de carvão para remover a maior parte dos compostos de nitrogênio e enxofre. O desempenho dos adsorventes regenerados coincidiu com o desempenho do carvão virgem, sendo completamente regenerado. Koriakin, Ponvel e Lee, (2010) avaliaram a capacidade de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do produto do HDS (430,2 ppm de enxofre e 271,3 ppm de nitrogênio) por dois adsorventes de sílica YSP-Li e MCF-Li. Realizaram a regeneração dos adsorventes nas temperaturas de 15 °C e 45 °C com tolueno, solvente apolar e MIBK (metil isobutil cetona), solvente com elevada polaridade. Observaram que a 15 °C a capacidade adsortiva para os adsorventes regenerados foi muito similar à capacidade adsortiva inicial, para ambos solventes avaliados. Os resultados indicaram que o grupo funcional aromático dos solventes contribuiu para a dessorção dos compostos de nitrogênio. Lin *et al.*, (2011) realizaram a regeneração

de zeólitas CeY, NaY e AgY saturadas com compostos de enxofre a partir de diesel sintético (tiofeno e n-heptano), realizando lavagem com etanol a uma vazão de 69,38 mL/h, nas temperaturas de 25 °C e 65 °C, até que a concentração de enxofre no solvente de lavagem não se alterasse. A maioria dos compostos de enxofre pode ser recuperada utilizando 20 g de solvente para cada grama de adsorvente. Observaram que a dessorção é favorecida pelo aumento de temperatura. A taxa de dessorção obtida seguiu a ordem NaY>AgY>CeY, que é o inverso do resultado obtido para a capacidade de adsorção. Guo *et al.*, (2011) regeneraram um carvão ativado com quatro diferentes solventes, n-pentano, diclorometano (CH_2Cl_2), éter etílico e dodecilbenzenosulfonato de sódio. Após avaliação preliminar, o n-pentano foi selecionado por proporcionar a melhor eficiência de regeneração do carvão, apresentando um aumento gradual na remoção dos contaminantes ao longo dos cinco ciclos de adsorção, chegando a aproximadamente 95% de eficiência de regeneração no quinto ciclo. Realizaram também a otimização dos parâmetros da regeneração. Avaliaram a influência da temperatura, tempo de contato com o solvente, tempo e temperatura de secagem do carvão ativado. Definiram como condição de operação o tempo de 20 min, T= 25 °C, e secagem do carvão por 300 min a 150 °C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorventes

Os carvões ativados granulados utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC). Ambos têm como precursor casca de coco de babaçu. A nomenclatura utilizada foi definida a partir da matéria prima a qual deu origem aos carvões ativados. A sigla CAC é referente a “carvão ativado de coco”, e a numeração é referente aos tipos 2 e 3, que diferem entre si a partir das características físico-químicas, descritas na TABELA 2. Estes carvões foram selecionados para o presente estudo a partir dos resultados obtidos em batelada por Pereira, (2011) e Cerávolo, (2012), descritos no Item 1.1. Dando continuidade a estes estudos, foram realizados testes preliminares de adsorção em batelada com os carvões CAC2 e CAC3 impregnados com CuCl_2 e não impregnados, com o intuito de avaliar a capacidade de adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio na temperatura de 40 °C. A partir dos resultados preliminares, foi definido que o carvão CAC3 na sua forma original e impregnado seria utilizado para um estudo mais aprofundado em leito fixo, assim como para os estudos de regeneração, os quais serão apresentados ao longo da dissertação.

Além da avaliação da capacidade adsortiva dos compostos sulfurados, a capacidade de adsorção do carvão ativado pelos compostos de nitrogênio também foi avaliada, pois segundo trabalhos recentes, podem influenciar negativamente na adsorção dos compostos sulfurados, por competirem pelos mesmos sítios ativos que os compostos sulfurados.

As características físico-químicas dos carvões disponibilizadas pelo Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC), estão descritas na TABELA 2.

TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES ATIVADOS FORNECIDOS PELA FBC.

Carvão	Umidade (%)	Índice de lodo (MgI ₂ /g)	Índice de Melaço (%)	Densidade Aparente (g/mL)	pH	Granulometria
CAC2	2,2	939,0	54,0	0,45	7,0	12x40
CAC3	4,5	1026,0	84,0	0,42	9,0	12x20

FONTE: FÁBRICA BRASILEIRA DE CATALISADORES – FBC (2012).

3.1.2 Carga de diesel comercial e sintética

3.1.2.1 Diesel comercial

Os experimentos de adsorção em batelada e leito fixo foram realizados com óleo diesel comercial, produto da Hidrodessulfurização (HDS). Este óleo diesel é isento de aditivos e de biodiesel. Foi fornecido pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR.

A caracterização do óleo diesel comercial foi realizada no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUTets). Os resultados obtidos estão descritos na TABELA 3:

TABELA 3 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DIESEL COMERCIAL

PARÂMETRO	RESULTADO	METODOLOGIA
Ponto de Fulgor (°C)	92,0	ASTM D93
Enxofre Total (mg/Kg)	235	ASTM D5453 e D4294
Nitrogênio Total (mg/Kg)	245	-
Teor de Biodiesel (%)	0,0	EN 14078
Massa Específica a 20 °C (g/mL)	0,841	ASTM D4052
Cor ASTM	L 0,5	ASTM D1500
Aspecto	LII – Límpido e isento de impurezas	NBR 14854
Água e Sedimentos (%)	-	ASTM D1796
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,3212	ASTM D445
Viscosidade a 70 °C (mm ² /s)	1,9359	ASTM D445
Destilação		
Ponto Inicial de Ebulição (°C)	213,5	ASTM D86
10 % vol. Recuperado (°C)	241,5	
50 % vol. recuperado (°C)	274,5	
85 % vol. recuperado (°C)	313,6	
90 % vol. recuperado (°C)	322,6	
95 % vol. recuperado (°C)	335,7	
Ponto Final de Ebulição (°C)	351,9	

FONTE: LACAUTets, (2012).

3.1.2.2 Carga Sintética

Tendo em vista que o diesel comercial é uma mistura complexa de compostos orgânicos contendo grupos parafínicos, aromáticos, além de heteroátomos de enxofre e nitrogênio, optou-se por realizar testes em leito fixo com carga sintética, pois grande parte dos estudos de dessulfurização e desnitração adsorção utilizam esta matriz (SEREDYCH *et al.*, 2012; BU *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011; DAI *et al.*, 2008).

O benzotiofeno foi escolhido como adsorbato sulfurado por ser um dos principais compostos de enxofre presentes no óleo diesel; Já a quinolina foi selecionada para representar os compostos nitrogenados, pois faz parte do grupo dos nitrogenados básicos, fortes inibidores da remoção de enxofre no processo de hidrodesulfurização (ALMARRI, MA e SONG, 2009; LAREDO, MONTESINOS e LOS REYES, 2004; STANISLAUS, MARAFI E RANA, 2010).

O n-decano foi utilizado como matriz parafínica. A carga sintética apresentava uma concentração de enxofre $[S]_i = 251,0$ ppm e de nitrogênio $[N]_i = 165,0$ ppm. As propriedades físico-químicas dos compostos que compõem a carga sintética estão descritas na TABELA 4.

TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS CONSTITUINTES DA CARGA SINTÉTICA

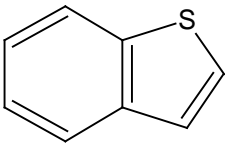
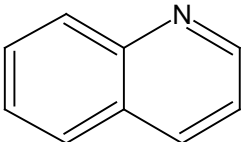
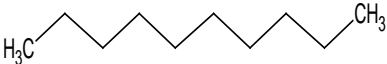
Composto	Fórmula Molecular	Estrutura Química	Propriedades Físico-químicas	Solubilidade em água
Benzotiofeno	C_8H_6S		M. Molar: 134,19 g/mol P.E: 222 °C P.F: 28-32 °C ρ : 1,15 g/mL Pressão de vapor: 1,33 kPa (20 °C)	0,13 g/L a 25 °C
Quinolina	C_9H_7N		M. Molar: 129,16 g/mol P.E: 237 °C P.F: -17 a -13 °C ρ : 1,1 g/mL Pressão de vapor: 0,09 kPa (20 °C)	6g/L a 20 °C continua

TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS CONSTITUINTES DA CARGA SINTÉTICA
conclusão

n-Decano	C ₁₀ H ₂₂		M. Molar: 142,28 g/mol P.E: 174 °C P.F: -30 °C ρ: 0,72 g/mL Pressão de vapor: 0,17 kPa (12,5 °C)	Imiscível
----------	---------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

FONTE: NIST Webbook, (2012), International Chemical Safety Cards, (2012) e PUBCHEM Compounds, (2012).

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados na etapa experimental, exceto aqueles que pertencem à unidade de adsorção em leito fixo, estão descritos a seguir na TABELA 5.

TABELA 5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS DURANTE OS EXPERIMENTOS

Equipamento	Descrição	Aplicação
Incubadora tipo Shaker	Marca: Marconi Modelo: MA 410 Faixa Operação: +7 °C até 70 °C	Adsorção em batelada, regeneração, impregnação do adsorvente com CuCl ₂ e adequação da temperatura do óleo diesel antes das amostragens.
Estufa Aquecimento	Marca: Marconi Modelo: MA035/01 Faixa Operação: +7 °C até 200 °C	Secagem do carvão ativado para adsorção em batelada e em leito fixo.
Analizador Trace SN Elementar	Marca: Elementar Modelo: Trace SN Cube Limite detecção: até 10 ppb para S e 30 ppb para N.	Determinação da concentração de nitrogênio e enxofre das amostras de óleo diesel antes e após a adsorção.
Espectrômetro de Absorção Atômica	Marca: Varian Modelo: 220 FS	Determinação da concentração de cobre impregnado no carvão, a partir da concentração final da solução de impregnação.
Balança Analítica	Marca: Precisa Modelo: XB220A Faixa Operação: 0,01 a 200 g	Determinação da massa das amostras de carvão ativado, e também no preparo de soluções que envolviam determinação da massa das amostras.

FONTE: O autor (2013)

3.2.1 Unidade de Adsorção em Leito Fixo

O estudo da remoção de compostos de enxofre e nitrogênio em leito fixo foi iniciado a partir da montagem da unidade de adsorção. A montagem, assim como a aquisição dos componentes que a compõem foi realizada durante o desenvolvimento da dissertação. A unidade de adsorção de bancada consiste em um banho de pré-aquecimento do óleo diesel com controle de temperatura, bomba peristáltica, coluna de adsorção com indicadores de temperatura localizados na entrada, base, centro e topo da coluna, banho termostático com controle de temperatura, válvulas e sistema de amostragem. Os equipamentos e acessórios que compõem a Unidade de adsorção em Leito Fixo estão descritos na TABELA 6.

TABELA 6 – EQUIPAMENTOS QUE COMPÕEM A UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Equipamento/Acessório	Descrição	Aplicação
Banho de pré-aquecimento	Capacidade: 10 L	Aquecimento do óleo diesel alimentado na coluna.
Bomba Peristáltica	Marca: Gilson Modelo: Minipuls 3 Faixa Operação: 0,01 a 48 rpm	Bombeamento do óleo diesel através da coluna, com vazão constante.
Banho Termostático Lauda	Marca: Lauda Modelo: RE212	Manter a temperatura da camisa da coluna na temperatura de operação do sistema.
Coluna de adsorção	Material: borosilicato Diâmetro interno: 1,1 cm Comprimento: 65 cm	Alojar o carvão ativado de maneira compacta durante os ensaios de adsorção.
Controlador digital de Temperatura	Marca: Autonics Modelo: TK4S-14RN	Controlar a temperatura do óleo diesel no reservatório de alimentação.
Coifa em PP e sistema de exaustão	Marca: Amazonlab Modelo: EA-200	Exaustão de gases gerados durante os ensaios de adsorção em leito fixo.
Termômetro digital	Marca: Full Galge Modelo: TI-07Ri Faixa Operação: -50°C a 105°C	Indicar as temperaturas na entrada, centro e saída do leito fixo.
Válvulas manuais	-	Instaladas na alimentação da coluna e na saída, para amostragem.
Mangueiras de silicone	-	Escoamento da água da camisa da coluna e também para a movimentação do diesel do reservatório para a coluna de adsorção.

FONTE: O autor (2013)

A coluna de adsorção foi confeccionada a partir do conhecimento do diâmetro médio dos carvões ativados. Foi considerado que o diâmetro da partícula não deve ser maior que $1/8$ do diâmetro da coluna, pois ultrapassando este valor a coluna apresenta sérios riscos de formação de caminhos preferenciais devido a não uniformidade do leito e a grande quantidade de espaços vazios junto à parede da coluna (COULSON, HARKER e BACKHURST, 2002; CALDAS, LACERDA e PASCHOAL 2007). O diagrama da coluna e, ela finalizada, estão demonstrados na FIGURA 7.

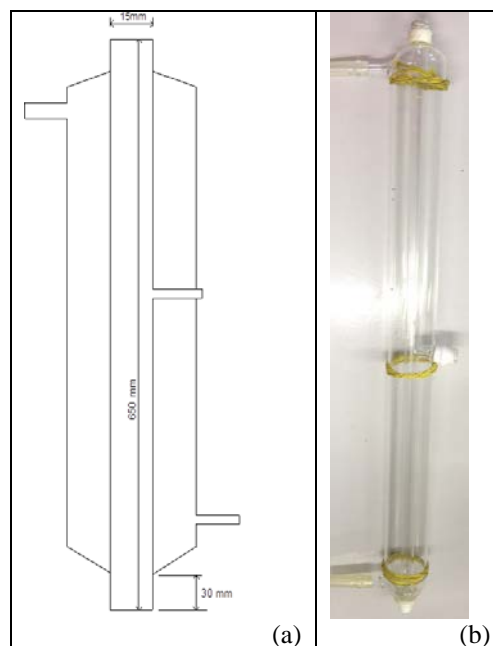


FIGURA 7 – DIAGRAMA DA COLUNA DE ADSORÇÃO (a) E A COLUNA FINALIZADA (b).
 FONTE: LACAUTets, (2012).

A coluna possui um comprimento de 65 cm, considerando os encaixes no suporte. Possui 11 mm de diâmetro interno e 15 mm de diâmetro externo, considerando a parede de vidro. Os suportes utilizados para a alimentação da coluna e para a amostragem final do diesel foram confeccionados em aço inox. A parte superior possui duas válvulas de amostragem (FIGURA 8-b) e a parte inferior possui um dreno para a remoção do excesso de diesel no final do experimento. Ambos possuem entrada para os termopares e estão demonstrados na FIGURA 8:

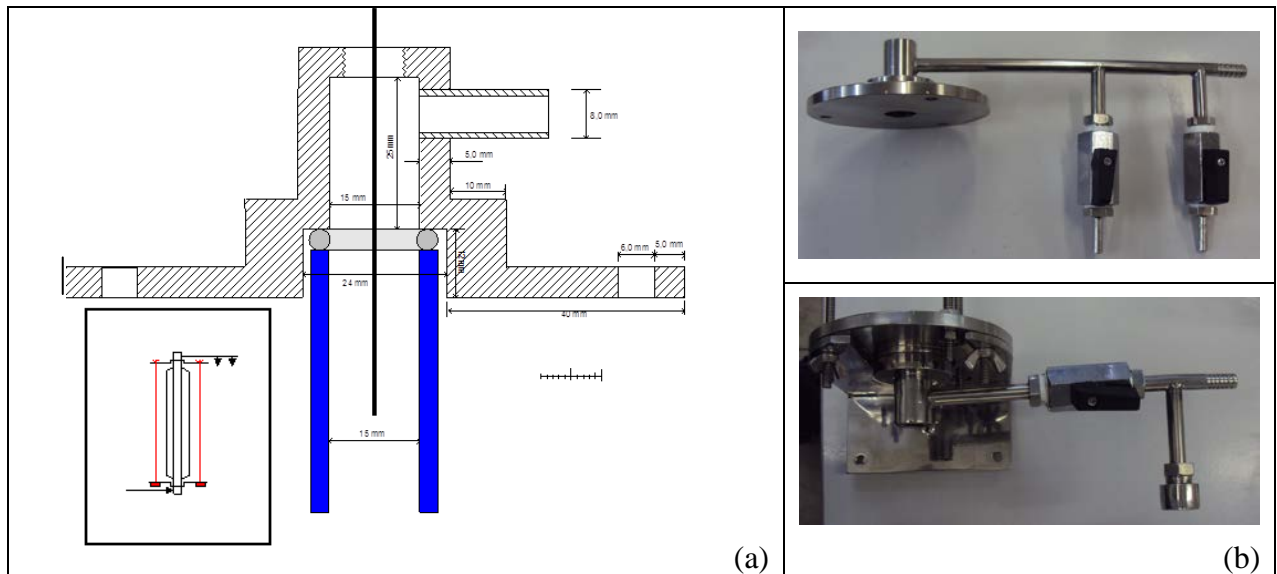


FIGURA 8 - SUPORTE DA COLUNA DE ADSORÇÃO. DIAGRAMA DOS SUPORTES (a) E AS PEÇAS SUPERIOR E INFERIOR FINALIZADAS (b).
FONTE: LACAUTets, (2012).

O banho de pré-aquecimento do óleo diesel (FIGURA 9) foi confeccionado para o projeto. Consiste em uma caixa de aço revestida por uma manta térmica com uma resistência no interior para aquecimento. Possui uma entrada para alimentação e esgotamento. Ao banho foi instalado um controlador de temperatura, conforme FIGURA 9(b). Além disso, sobre o sistema de adsorção foi instalada uma coifa com sistema de exaustão, além de quatro termopares com indicação digital de temperatura. Outros materiais tais como frascos de coleta, pérolas de vidro, seringas e filtros foram adquiridos para a operação da unidade de adsorção.

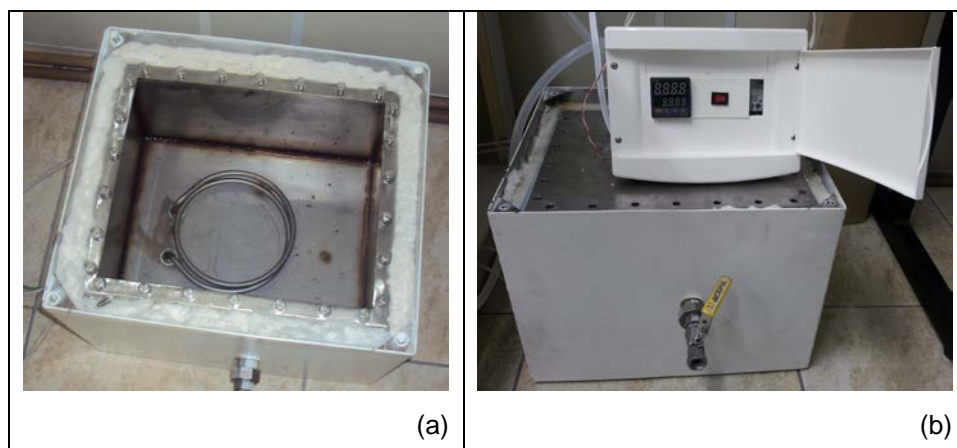


FIGURA 9 – BANHO DE PRÉ-AQUECIMENTO DO ÓLEO DIESEL. DETALHE DO INTERIOR DO BANHO (a) E BANHO COM CONTROLE DE TEMPERATURA (b).
FONTE: LACAUTets, (2012).

A unidade de adsorção em leito fixo completamente instalada está demonstrada na FIGURA 10:

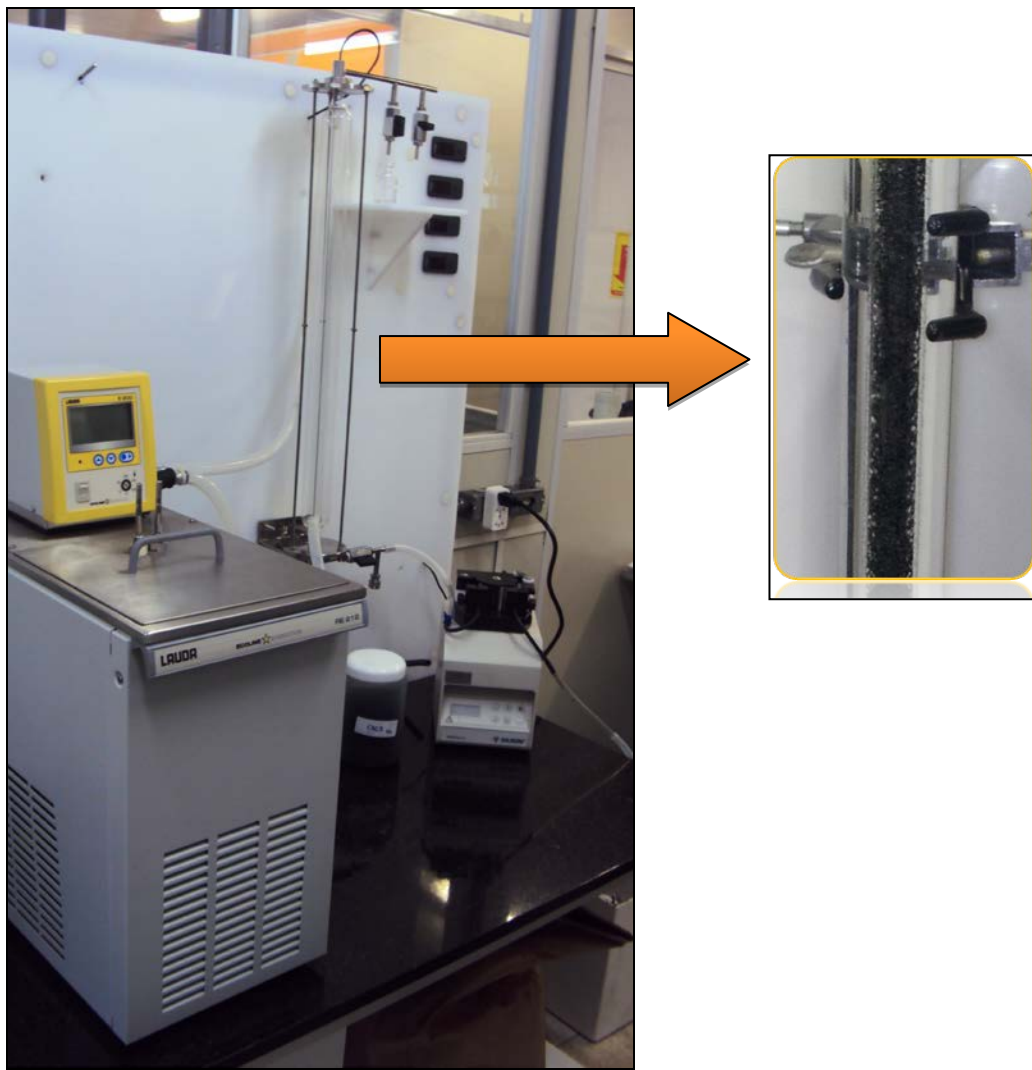


FIGURA 10 – UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE BANCADA COM DETALHE DO ENCAMISAMENTO DA COLUNA.
FONTE: LACAUTets, (2012).

O fluxograma da Unidade de adsorção está representado na FIGURA 11:

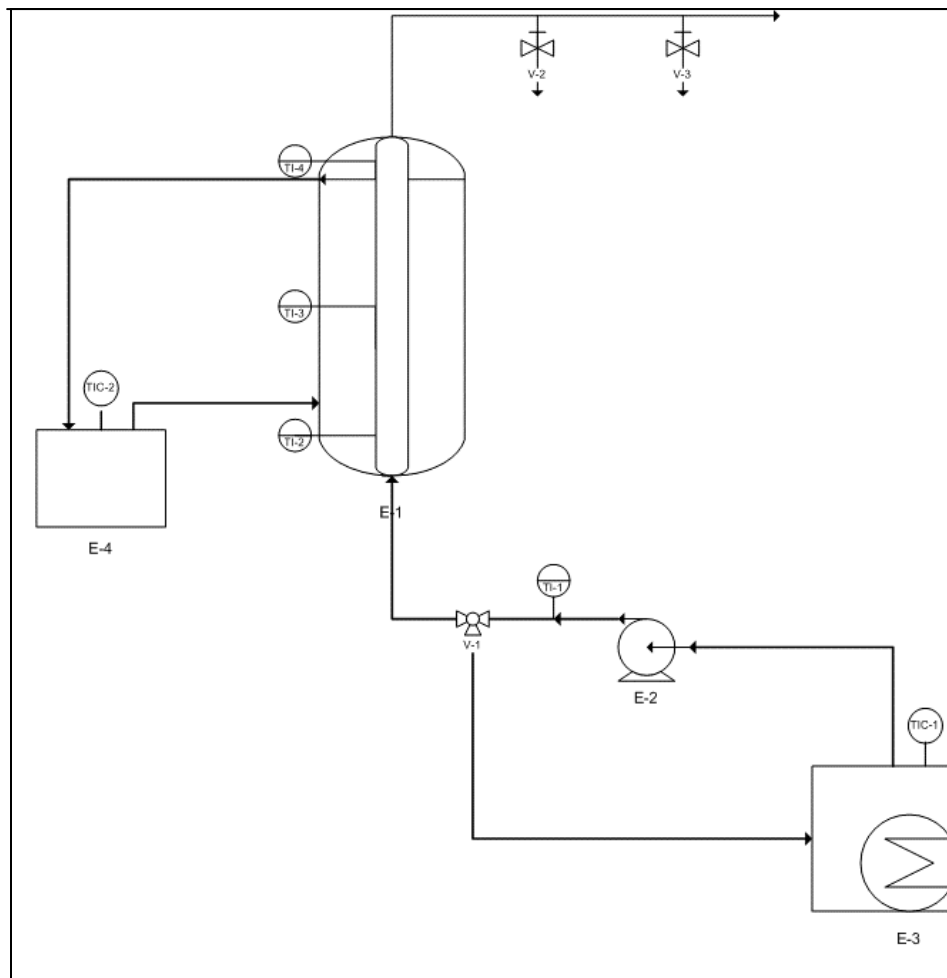


FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.
FONTE: O Autor (2013).

Onde:

E-1: Coluna de adsorção em leito fixo;

E-2: Bomba peristáltica;

E-3: Reservatório de óleo diesel com aquecimento e controle de temperatura;

E-4: Banho termostático;

TIC-1: Indicador e controlador de temperatura do reservatório de óleo diesel;

TIC-2: Indicador e controlador de temperatura do banho termostático;

TI-1: Indicador de temperatura na alimentação da coluna de adsorção;

TI-2: Indicador de temperatura na entrada da coluna de adsorção;

TI-3: Indicador de temperatura no centro da coluna de adsorção;

TI-4: Indicador de temperatura na saída da coluna de adsorção;

V-1: Válvula de alimentação da coluna;

V-2: Válvula do ponto de coleta de amostra;

V-3: Válvula do ponto de coleta de amostra;

O desenvolvimento da metodologia utilizada no presente estudo, para leito fixo, foi realizado com base nos principais estudos recentes de dessulfurização adsorbtiva em leito fixo. Entretanto, alguns estudos em leito fixo utilizando carvão ativado e outros adsorventes, aplicados para diversas finalidades também serviram como base metodológica (KLEINUBING, 2006; MUZIC, SERTIC-BIONDA e ADZAMIC 2011; CHEN, *et al.*, 2012; SZE e McKAY, 2012; ZHANG *et al.*, 2012; WANG, *et al.*, 2012).

3.2.2 Calibração e aferição dos equipamentos

A aferição e a calibração foram realizadas em todos os equipamentos que compõem a unidade de adsorção em leito fixo.

3.2.2.1 Calibração da bomba peristáltica

A calibração da bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 foi realizada com óleo diesel à temperatura ambiente ajustando-se sete diferentes rotações: 0,5, 1, 3, 5, 7, 10 e 12 rpm. Para cada rotação avaliada, o volume transferido no intervalo de 1 minuto foi coletado em uma proveta. Este procedimento foi realizado em triplicata. A partir dos volumes obtidos, foi realizada a regressão linear por mínimos quadrados para o ajuste da reta e obtenção da vazão de operação.

A FIGURA 12 traz a regressão linear obtida durante a calibração da bomba peristáltica. Além disso, a vazão era checada em intervalos de 30 min para verificar se a bomba permanecia calibrada.

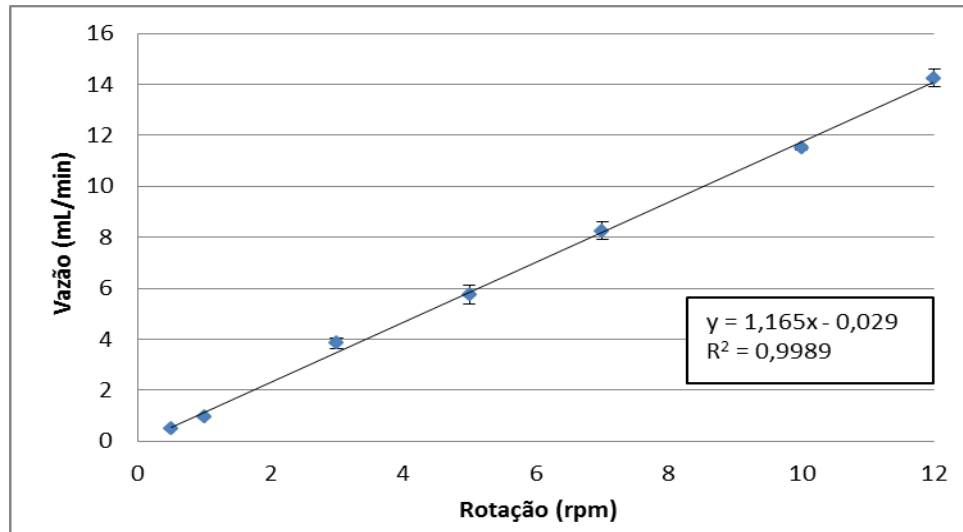


FIGURA 12 – REGRESSÃO LINEAR DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA.
FONTE: O Autor (2013)

3.2.2.2 Aferição dos termopares

A aferição dos termopares foi realizada com água em três temperaturas: 10,0 °C, 40 °C e 70 °C. Utilizando um termômetro calibrado, foi realizada simultaneamente a leitura da temperatura fornecida pelo termômetro e pelos termopares, sendo que os valores obtidos com os termopares foram correspondentes aos obtidos com o termômetro calibrado, conforme TABELA 7. O erro apresentado pelo termopar foi de 0,5 °C.

TABELA 7– VALORES OBTIDOS NA AFERIÇÃO DOS TERMOPARES
LEITURA DOS TERMOPARES (°C)

Leitura Termômetro (°C)				
	TI-1	TI-2	TI-3	TI-4
10,0	10,0	10,0	9,7	10,1
40,0	39,8	39,7	39,8	40,0
70,0	70,0	69,8	70,0	70,0

FONTE: O Autor (2013)

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Caracterização física dos carvões ativados

3.3.1.1 Isotermas de adsorção de N₂

O ensaio para obtenção das isotermas de adsorção de N₂ foi realizado pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Cenpes da Petrobras. A caracterização textural dos carvões ativados com e sem impregnação foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, temperatura do N₂ líquido. A análise foi realizada no equipamento Tristar 3000, marca Micromeritics. Através das isotermas de adsorção B.E.T, método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (1938), foi possível calcular a área interna superficial dos adsorventes, assim como tamanho e volume de poros. O princípio da análise é baseado no método volumétrico, onde a partir do volume de N₂ adsorvido e medido indiretamente pela diferença entre a pressão inicial e a final, o equilíbrio de adsorção entre o gás e o sólido é atingido (GOMES, 2010). A distribuição do tamanho dos poros é obtida a partir do método B.J.H (Barret, Joyner e Halenda, 1951), o qual realiza os cálculos a partir da isoterma de dessorção de N₂.

3.3.1.2 Determinação do diâmetro médio do carvão ativado granulado

A determinação do diâmetro médio do carvão ativado foi realizada pela FBC-Fábrica Brasileira de Catalisadores, fornecedor dos adsorventes em estudo.

O diâmetro médio do carvão ativado foi obtido a partir da média ponderada dos diâmetros das partículas que compõem a amostra. O método consiste em colocar a amostra de carvão (100 g) na parte superior de um conjunto de peneiras padrão ASTM com diâmetro de oito polegadas. As peneiras são colocadas em vibração pela máquina Ro-Tap durante 10 minutos, sendo que durante a vibração ocorre a separação das partículas por tamanho. O diâmetro médio é então calculado pelo somatório da multiplicação das frações em cada malha, pelas suas respectivas

aberturas médias em milímetros, dividido pelo somatório dos pesos das frações retidas nas malhas e fundo, conforme Equação 6:

$$D_m = \frac{m_r \cdot Ab}{m_t} \quad (6)$$

Onde D_m é o diâmetro médio da amostra (mm), m_r é a massa (g) de carvão retido em cada malha, Ab é a abertura média da peneira (mm) obtida pela média aritmética da malha em estudo e da malha anterior e, m_t é a massa total (g) da amostra de carvão ativado.

3.3.1.3 Determinação da massa específica real

A determinação da massa específica real dos carvões foi realizada em triplicata, com base na metodologia utilizada por Brinques (2005). Aproximadamente dois gramas da amostra de carvão previamente seco foram transferidos para um béquer, no qual foi adicionado 20 mL de água destilada. A mistura foi aquecida até a ebulição, com o objetivo de remover o ar presente nos poros do carvão. Após o carvão decantar, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 100 mL previamente pesado. O balão foi então preenchido com água até a marca de 100 mL e posteriormente foi determinada sua massa, para obter a soma das massas da água e do carvão. A partir da massa da água e de sua massa específica à temperatura do laboratório, foi possível calcular o volume por ela ocupado. A massa específica real do carvão ativado foi então calculada pela Equação 7:

$$\rho_r = \frac{m_{CA}}{V_{CA}} \quad (7)$$

Onde ρ_r é a massa específica real (g/mL), m_{CA} é a massa de carvão ativado (g) e V_{CA} é o volume ocupado pelo carvão (mL).

3.3.1.4 Impregnação do carvão ativado com solução de CuCl_2

A técnica de impregnação com solução em excesso, utilizada para a impregnação dos carvões no presente estudo, foi anteriormente estudada por Pereira (2011). A impregnação do carvão ativado foi realizada utilizando uma solução 0,52 M de CuCl_2 . Foram adicionados 60 mL de solução de impregnação a aproximadamente 20 g de carvão, previamente seco em estufa a 130 °C por 12 h. O carvão e a solução de impregnação foram mantidos em agitador na temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm durante 24 h. Após este período a mistura foi filtrada e o carvão foi novamente seco em estufa a 130 °C por 12 h. Realizadas estas etapas o carvão impregnado já estava pronto para ser utilizado para os ensaios de adsorção. O filtrado e a solução original de CuCl_2 0,52 M foram diluídos e a concentração de cobre residual contida nas soluções foi determinada em Espectrômetro de Absorção Atômica.

3.3.1.5 Determinação da concentração de cobre impregnado por Espectrometria de Absorção Atômica

A determinação do teor de cobre depositado no carvão ativado foi realizada por determinação indireta, a partir da diferença de concentração de cobre presente na solução residual de impregnação e a concentração de cobre na solução 0,52 M utilizada para a impregnação. A análise foi realizada no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUTets).

A curva de calibração foi obtida a partir da diluição e leitura de uma solução padrão de 10 mg/L de cobre (2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L e 10 mg/L). Os resultados foram obtidos em mg de Cu/L de solução. O teor de cobre impregnado na superfície do carvão foi determinado em triplicada, a partir da diferença entre a concentração inicial da solução de impregnação e o valor determinado pelo Espectrômetro de Absorção Atômica Varian modelo 220 FS.

3.3.2 ADSORÇÃO

3.3.2.1 Adsorção em Batelada

A adsorção em batelada, utilizada nos ensaios preliminares (comparação das capacidades adsorptivas dos carvões impregnados e não impregnados e ensaios preliminares de regeneração) foi realizada em triplicata, com a adição de 20 mL de óleo diesel comercial a 2 g de carvão previamente seco em estufa a 130 °C por 12 h. A adsorção foi realizada em agitador Marconi MA 410, na temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm. Após 24 h, as amostras foram filtradas com filtro *Chromafil* com tamanho de poros de 5 µm e transferidas para *vials* de 1,5 mL. Por fim, a concentração de enxofre e nitrogênio foi determinada no equipamento Trace SN cube, marca Elementar. A partir dos resultados obtidos, a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, denominada capacidade adsorptiva (q), foi calculada a partir da Equação 8,

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V \cdot \rho}{m_{CA}} \quad (8)$$

onde C_0 é a concentração inicial da solução em ppm (m/m), C_f é a concentração final da na solução em ppm (m/m), V é o volume da solução utilizada (mL), ρ é a massa específica da solução (g/mL) e m_{CA} é a massa de carvão ativado utilizada (g). A concentração de enxofre e nitrogênio do diesel foi determinada quantitativamente antes e após a adsorção, conforme descrito no Item 3.3.3.1.

3.3.2.2 Adsorção em Leito Fixo

O levantamento das curvas de ruptura para o carvão CAC3 impregnado e não impregnado foi realizada utilizando duas alturas de leito. As alturas de leito foram definidas a partir de testes preliminares que levaram em conta o tempo necessário para a saturação do leito e a altura que proporcionasse um C/C_0 inicial menor

possível, ou seja, a obtenção de uma curva de ruptura completa (C/C_0 de 0,1 a 0,95).

A altura de 55 cm foi escolhida, pois conforme observado em testes preliminares, somente a partir desta altura (a qual é a altura máxima de trabalho), foi possível obter uma curva de ruptura completa (C/C_0 de 0,1 a 0,95) para os compostos de enxofre utilizando o diesel comercial para o carvão CAC3 impregnado e o mais próximo disso para o carvão não impregnado.

Já a altura de 10 cm foi selecionada por ser a altura na qual foi possível obter a curva de ruptura completa para o nitrogênio utilizando o carvão CAC3.CuCl₂, pois por apresentar elevada capacidade pelos compostos nitrogenados, ficaria inviável a obtenção da curva de ruptura em uma altura maior, o que levaria mais de 24 h para saturar além de um consumo excessivo de diesel. Além disso, as corridas com carga sintética foram realizadas com esta mesma altura (10 cm) também pelo mesmo motivo, devido à elevada capacidade adsorptiva do leito pelos sulfurados e nitrogenados desta matriz e pelo elevado tempo que seria necessário para saturar um leito com comprimento maior (superiores a 24 h), o que demandaria um grande volume de carga sintética.

Com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção da carga sintética e diesel comercial, assim como os diferentes carvões, também foram realizadas corridas para o enxofre com um comprimento de 10 cm utilizando o diesel comercial. Assim como as adsorções em batelada, as curvas de ruptura foram obtidas na temperatura de 40 °C.

As corridas em leito fixo foram realizadas a partir da definição das condições experimentais, que estão descritas na TABELA 8:

TABELA 8– CORRIDAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA

Ensaio	Adsorvente	Vazão (mL/min)	Comprimento do Leito (cm)	Diesel
1	CAC3	1	55	diesel comercial
2	CAC3	1	10	diesel comercial
3	CAC3	1	10	carga sintética
4	CAC3.CuCl ₂	1	55	diesel comercial
5	CAC3.CuCl ₂	1	10	diesel comercial

6	CAC3.CuCl ₂	1	10	carga sintética
---	------------------------	---	----	-----------------

FONTE: O Autor (2013)

O objetivo da obtenção das curvas de ruptura é avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado em um sistema dinâmico.

Antes de cada ensaio, o carvão ativado a ser utilizado foi seco em estufa a 130 °C por 12 h. Em seguida, foi mantido em dessecador até temperatura ambiente. Enquanto a temperatura do carvão é adequada em dessecador, o sistema de circulação de água, através da camisa, condiciona a coluna à temperatura de operação da corrida. O carvão ativado teve sua massa determinada e foi transferido cuidadosamente para a coluna. Algumas pérolas de vidro foram colocadas na parte inferior e superior do leito de carvão, com o objetivo de favorecer a dispersão do diesel na entrada da coluna e evitar a fluidização do leito na saída. Em seguida, o diesel a ser tratado foi alimentado através de um fluxo ascendente na coluna de adsorção com vazão e temperatura controladas. O fluxo ascendente foi utilizado, pois desta forma há uma redução dos caminhos preferenciais. No momento em que o óleo diesel entrou em contato com o leito de carvão ativado iniciou-se a cronometragem do experimento. A alimentação ocorreu até que a concentração do óleo diesel na saída da coluna alcançasse um valor próximo à concentração de alimentação (saturação do leito), quando o sistema se aproxima do equilíbrio. As amostras foram coletadas em intervalos fixos em frascos de vidro, filtradas em filtro *Chromafil* com tamanho de poro de 5 µm, e as concentrações de enxofre e nitrogênio foram então determinadas. Apesar das amostras saírem do leito fixo com o aspecto límpido, a etapa da filtragem foi realizada com o intuito de preservar o equipamento Trace, no qual as análises para determinação das concentrações de enxofre e nitrogênio foram realizadas, conforme será descrito no Item 3.3.3.1.

3.3.3 Análise da adsorção em Leito Fixo

A análise da operação da adsorção em leito fixo tendo em vista o dimensionamento de colunas de adsorção foi baseada nas curvas de ruptura. Segundo Navarro (2007), a análise de curvas de ruptura é frequentemente utilizada

em estudos de adsorção quando o objetivo é obter dados fundamentais para projetos de unidades industriais além da avaliação do desempenho de diferentes adsorventes. A partir dos dados obtidos durante a obtenção das curvas de ruptura, foram calculados alguns parâmetros importantes para a avaliação da mesma, como a capacidade de adsorção até a saturação (Equação 1), densidade de empacotamento (Equação 4) e a porosidade do leito (Equação 5). As equações para o cálculo destes parâmetros estão descritas no item 2.2.2.2.

3.3.3.1 Determinação da concentração de enxofre e nitrogênio do óleo diesel

A determinação das concentrações de enxofre e nitrogênio das amostras de diesel comercial e carga sintética foram realizadas pelo analisador TRACE SN marca Elementar. As amostras foram filtradas em filtro *Chromafil* 5 µm e transferidas para um frasco *vial* de 1,5 mL. Através do sistema automático de injeção, 10 µL de cada amostra foi injetado no equipamento. As leituras foram realizadas em triplicatas.

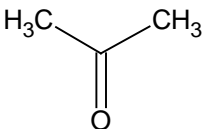
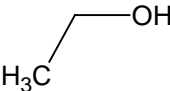
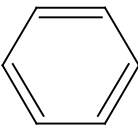
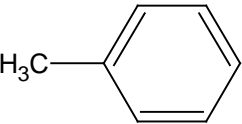
Um sistema de combustão oxida as amostras a 1075 °C. A concentração de enxofre é determinada pelo detector de fluorescência de UV, HORIBA modelo APNA-370 e a concentração de nitrogênio no detector de quimiluminescência HORIBA modelo APNA-370.

3.3.4 Testes preliminares de dessorção por solventes

Com o objetivo de investigar a viabilidade de dessorção dos compostos de enxofre e nitrogênio do carvão ativado através da utilização de um solvente orgânico, foram selecionados quatro solventes para um estudo preliminar em batelada. O objetivo desta primeira etapa é avaliar o desempenho dos solventes como dessorventes e selecionar para testes posteriores aquele que proporcionar a melhor recuperação da capacidade adsortiva ao carvão ativado. O teste preliminar foi realizado em batelada por utilizar uma pequena massa de adsorvente (2 g), além

de menor volume de óleo diesel comercial e solventes de regeneração (20 mL cada ensaio). A partir dos trabalhos desenvolvidos por Qi e Yang (2005), Wang *et al.*, (2006), Wang e Yang (2007), Dai *et al.*, (2008), Almarri, Ma e Song (2009), Hernández-Maldonado, Koriakin, Ponvel e Lee (2010), e Lin *et al.*, (2011) foram selecionados para os testes preliminares dois solventes polares, sendo eles propanona (acetona) e etanol, e dois solventes apolares aromáticos sendo o benzeno e o tolueno. Todos os solventes avaliados possuíam grau analítico. As características destes solventes estão descritas na TABELA 9.

TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLVENTES UTILIZADOS PARA REGENERAÇÃO

Solvente	Fórmula Molecular	Estrutura Química	Propriedades Físico-químicas	Solubilidade em água
Propanona (Acetona)	C ₃ H ₆ O		M. Molar: 58,0791 g/mol P.E: 56 °C P.F: - 95 °C ρ: 0,79 g/mL Pressão de vapor: 24 kPa (20 °C)	Miscível
Etanol	C ₂ H ₆ O		M. Molar: 46,0684 g/mol P.E: 78,4 °C P.F: -114,3 °C ρ: 0,79 g/mL Pressão de vapor: 5,8 kPa (20 °C)	Miscível
Benzeno	C ₆ H ₆		M. Molar: 78,1118 g/mol P.E: 80,1 °C P.F: 6,0 °C ρ: 0,88 g/mL Pressão de vapor: 10 kPa (20 °C)	0,18 g/100 mL (25 °C)
Tolueno	C ₇ H ₈		M. Molar: 92,1384 g/mol P.E: 111 °C P.F: -95 °C ρ: 0,87 g/mL Pressão de vapor: 3,8 kPa (20 °C)	Imiscível

FONTE: NIST Webbook (2012), International Chemical Safety Cards (2012) e PUBCHEM Compounds (2012).

A regeneração dos carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ foi realizada em triplicata, após uma primeira adsorção com diesel comercial (ADS-I), seguida da regeneração e uma segunda adsorção com diesel comercial (ADS-II). Após a etapa de adsorção, descrita no Item 3.3.2.1, os carvões foram separados do óleo diesel filtrando-se a mistura. Assim que todo o excesso de diesel foi removido, foram adicionados aos 2 g

dos adsorventes saturados 20 mL dos solventes. A mistura foi novamente levada ao agitador e mantida a 33°C por 30 minutos e agitação de 150 rpm. Foi utilizada a temperatura de 33 °C por se tratar da temperatura ambiente do laboratório durante a realização dos experimentos. Após a etapa de dessorção pelos solventes, o carvão foi utilizado em uma nova adsorção. O procedimento adotado para a adsorção em batelada descrito anteriormente foi novamente realizado, e a capacidade adsortiva após a regeneração, assim como a recuperação da capacidade adsortiva foram então avaliadas. O diagrama esquemático (FIGURA 13) exemplifica o processo de regeneração adotado para o estudo preliminar.

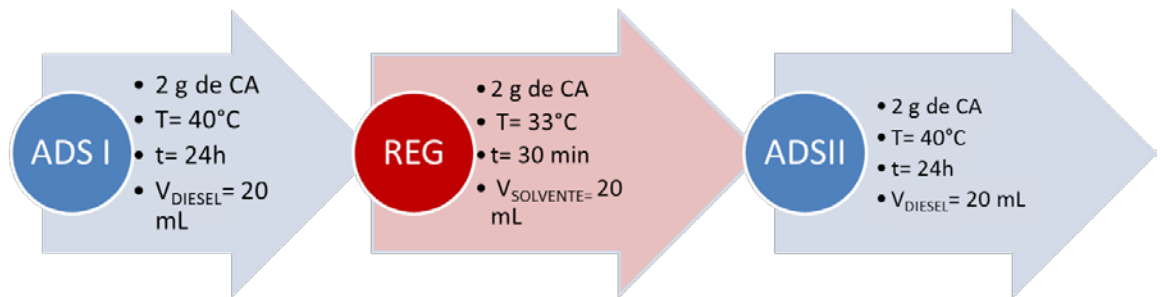


FIGURA 13 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DE ADSORÇÃO I – REGENERAÇÃO – ADSORÇÃO II.
FONTE: O Autor (2013)

Além disso, duas amostras de carvão passaram por duas adsorções consecutivas sem passar pela etapa de lavagem com solventes, com o intuito de avaliar se os solventes estavam realmente colaborando com a recuperação da capacidade adsortiva, sem prejudicar a adsorção subsequente.

A eficiência da regeneração foi determinada através da porcentagem de recuperação da capacidade adsortiva inicial, a partir da Equação 9:

$$\%_{\text{REGENERAÇÃO}} = \frac{q_{II}}{q} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde q é a capacidade adsortiva inicial do carvão virgem (mg/ g CA) e q_{II} é a capacidade adsortiva do carvão ativado regenerado(mg/ g CA).

As condições experimentais utilizadas na dessorção estão descritas na TABELA 10:

TABELA 10 – CONDIÇÃO DOS ENSAIOS PRELIMINARES DE DESSORÇÃO

Dessorvente	Temperatura (°C)	Tempo de dessorção (min)	Agitação (rpm)
Acetona	33	30	-
Etanol			150
Benzeno			
Tolueno			

FONTE: O Autor (2013).

A dessorção com a acetona foi realizada sem agitação devido à alta pressão de vapor deste solvente, conforme TABELA 10.

3.3.4.1 Otimização da temperatura de dessorção

Após a avaliação dos solventes utilizados na etapa preliminar de dessorção, o tolueno foi selecionado por proporcionar a maior recuperação da capacidade adsorptiva tanto para os compostos de enxofre quanto para os compostos de nitrogênio. Tendo em vista a melhora da capacidade adsorptiva do carvão após a regeneração a 33 °C, optou-se por avaliar o comportamento do adsorvente frente à regeneração a 40 °C e a 70 °C. A temperatura de 40 °C foi selecionada por ser a temperatura usual na etapa de adsorção em batelada, e a temperatura de 70 °C foi selecionada por ser o limite de temperatura que foi possível de ser avaliado em escala laboratorial no agitador Marconi MA 410.

Para a comparação entre as temperaturas avaliadas, foi realizado o teste de variância ANOVA pelo software *Statistica*, com o objetivo de comparar os conjuntos de dados obtidos em triplicatas para as temperaturas avaliadas, além do teste de Tukey para comparação das médias, utilizado para complementar o teste de variância.

3.3.4.2 Ciclos de dessorção

Após a definição do solvente, assim como a temperatura de regeneração, a capacidade de regeneração do carvão ativado frente a ciclos de regeneração também foi avaliada. Foram realizadas cinco bateladas consecutivas em triplicata utilizando o tolueno (ÇALIŞKAN *et al.*, 2012; FOO e HAMEED, 2012; GUO *et al.*, 2011). A regeneração consistiu em adsorção – regeneração – secagem – adsorção. Este processo foi considerado como um ciclo de regeneração, conforme diagrama esquemático representado na FIGURA 14.

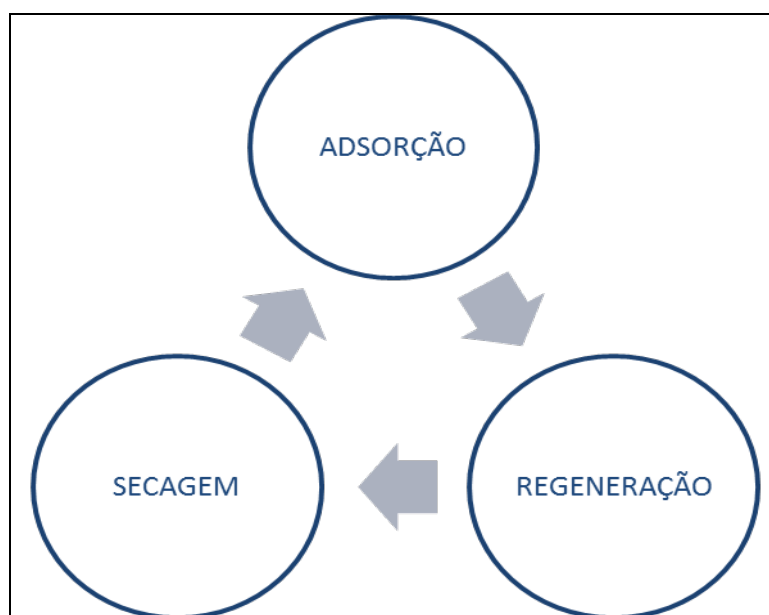


FIGURA 14 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS CICLOS DE DESSORÇÃO.
FONTE: O Autor (2013)

3.3.4.3 Dessorção em leito fixo

Após a definição em batelada do solvente e da temperatura, a regeneração do carvão ativado também foi avaliada em leito fixo, no qual foram realizados ciclos de adsorção, regeneração e uma nova adsorção. Após a corrida para determinação da curva de ruptura e saturação do carvão ativado, a coluna foi drenada por uma noite (12 h), para a remoção do excesso de diesel. Completada a drenagem, a camisa da coluna foi condicionada a 40 °C e o tolueno foi passado através da coluna em fluxo ascendente, a uma vazão de 3 mL/min. A fim de estimar a concentração de enxofre e nitrogênio dessorvidos pelo solvente, amostras de tolueno foram coletadas durante o experimento e analisadas pelo equipamento

Trace, até que a concentração dos contaminantes permanecesse constante. Uma nova corrida em leito fixo foi então realizada, com o intuito de avaliar a capacidade adsortiva do leito após a regeneração.

Para o carvão CAC3 o leito regenerado possuía um comprimento de 55 cm. Já o carvão CAC3.CuCl₂, foi regenerado com alturas de leito distintas, sendo que para o enxofre o leito regenerado possuía um comprimento de 55 cm e para o nitrogênio o leito possuía um comprimento de 10 cm, devido à elevada capacidade adsortiva frente aos compostos de nitrogênio. Em resumo, a condição definida como ideal para a obtenção das curvas de ruptura, definida no Item 3.3.2.2 foi a utilizada para a regeneração em leito fixo.

As condições experimentais utilizadas para a adsorção antes e após a regeneração dos carvões estão descritas na TABELA 11.

TABELA 11 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NAS ADSORÇÕES EM LEITO FIXO COM DIESEL COMERCIAL ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO

Adsorvente	Composto	Vazão Diesel (mL/min)	Diâmetro interno coluna (cm)	Temperatura camisa (°C)	Comprimento do leito (cm)
CAC3	Enxofre	1	1,1	40	55
	Nitrogênio				
CAC3.CuCl ₂	Enxofre	1	1,1	40	10
	Nitrogênio				

FONTE: O Autor (2013)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CARVÕES ATIVADOS

4.1.1 Determinação das características Físicas dos Carvões Ativados

Os resultados das caracterizações físicas dos carvões ativados, com um intervalo de confiança de 95%, estão descritos na TABELA 12.

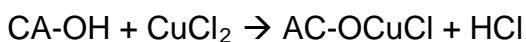
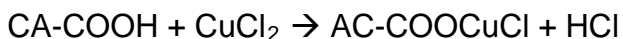
TABELA 12 – RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS CARVÕES

Carvão	Diâmetro médio da partícula (mm)	Massa específica real (g/mL)	Cobre impregnado (%)
CAC2	1,26	1,27 ± 0,06	-
CAC2.CuCl ₂		1,28 ± 0,08	5,5 ± 1,1
CAC3	1,31	1,23 ± 0,09	-
CAC3.CuCl ₂		1,27 ± 0,14	7,3 ± 0,7

FONTE: O Autor (2013)

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o diâmetro médio de partícula do carvão CAC3 é maior que o diâmetro médio do carvão CAC2. Ao serem impregnados, a massa específica real praticamente não se altera. A determinação da concentração de cobre impregnado nos carvões foi determinada a partir da leitura da solução residual de CuCl₂ 0,52 M filtrada após a etapa de impregnação. Ao carvão CAC3 foi impregnado aproximadamente 1,15 mmol de Cu²⁺/g de CA e ao carvão CAC2 foram impregnados 0,87 mmol de Cu²⁺/g de CA. Xiao *et al.* (2008), impregnaram cerca de 0,491 mmol de Cu²⁺/g de CA a partir de uma solução de Cu(NO₃)₂. Segundo Leofanti *et al.*, (2000) citado por Kim e Yie (2005), normalmente dois diferentes grupos de compostos de cobre estão presentes na superfície do adsorvente. No primeiro grupo, prevalece os compostos resultantes das interações com o suporte, enquanto que o segundo grupo pode ser o produto da precipitação dos compostos de cobre da solução de impregnação na superfície do carvão. Pereira, (2011) ao realizar a caracterização por Difração de Raios-X (DRX) dos carvões de casca de coco impregnados com solução 0,52 M de CuCl₂, observou picos referentes ao cristal de hidróxido cloreto de cobre (Cu₂Cl(OH)₃) o qual pode

ser resultado da instabilidade do CuCl_2 quando em contato com os grupos oxigenados da superfície do carvão ativado. Além disso, segundo Kriventsov *et al.*, (2000), citados por Pereira (2011), a interação do CuCl_2 com o carvão pode ser realizada a partir dos grupos ácidos presentes na superfície do adsorvente, segundo a relação:



Em contato com a solução aquosa, os grupamentos ácidos sofrem ionização, liberando o íon H^+ , o que permite a ligação com o Cu^{2+} (BANSAL e GOYAL, 2005). Pequenas quantidades de Cu (<5%) podem se ligar aos compostos oxigenados da superfície do carvão ativado, resultando na estequiometria acima. Porém, ao impregnar maiores quantidades de Cu, a cobertura multicamada resultaria na estequiometria do CuCl_2 (KRIVENTSOV *et al.*, (2000) *apud* PEREIRA, (2011)). Ainda segundo Bansal e Goyal (2005), a presença de grupos superficiais oxigenados torna a superfície do carvão ativado polar, aumentando sua capacidade de interação com íons metálicos tais como o cobre.

O cloro residual na forma de HCl pode ser eliminado a partir da secagem do carvão após a impregnação (12 h a 130 °C), porém pequenas quantidades presentes podem vir à modificar as propriedades superficiais e as reações superficiais do carvão ativado (BANSAL e GOYAL, 2005). Segundo Pérez-Canedas, Maldonado-Hódar e Moreno-Castilla (2003), a presença de cloro na superfície do carvão aumenta a sua acidez de *Lewis*, devido ao efeito de ressonância o qual produz uma carga parcial positiva sobre o halogênio, como consequência da deslocalização das cargas negativas através do anel aromático da superfície do adsorvente. Este efeito pode apresentar certa influência na adsorção dos sulfurados e nitrogenados, já que são classificados como bases de *Lewis*, devido ao par eletrônico disponível.

4.1.2 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 , método B.E.T

A TABELA 13 apresenta os resultados da distribuição do tamanho de poros e da área de superfície total dos carvões ativados impregnados e não impregnados,

assim como o diâmetro médio dos poros, obtidos a partir da adsorção B.E.T e método B.J.H.

TABELA 13 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS GRANULARES

Carvão	Área B.E.T (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Área de Microporo (m ² /g)	Volume de Microporo (cm ³ /g)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
CAC2	758	127	631	0,294	2,0
CAC2.CuCl ₂	622	132	489	0,229	2,1
CAC3	1143	801	342	0,134	2,1
CAC3.CuCl ₂	846	589	257	0,100	2,1

FONTE: O Autor (2013)

A partir dos resultados obtidos, observa-se que os carvões ativados apresentam elevada área B.E.T, o que conforme Yang, (2003) é uma das principais características dos carvões ativados. O carvão CAC3 apresentou a maior área B.E.T assim como maior área superficial externa. Já a área de microporo e volume de microporo são maiores para o carvão CAC2. Tanto o carvão CAC2 quanto carvão CAC3 ao serem impregnados com cobre apresentaram redução da área B.E.T e redução da área e do volume de microporo, de 18% e 26%, respectivamente. A diminuição da área B.E.T e do volume de microporo também foi observada em outros estudos. Kim e Yie (2005), ao impregnarem um carvão ativado com solução de CuCl₂, observaram que para uma impregnação de aproximadamente 6% de cobre a área B.E.T passou de 1230 m²/g para o carvão virgem para 843 m²/g para o carvão impregnado, reduzindo 31% da área B.E.T, e o volume de microporo passou de 0,651 cm³/g para 0,435 cm³/g.

Conforme Fernandes (2008), os microporos são responsáveis por contribuir com a maior parte da área superficial do adsorvente, além de contribuir com a elevada capacidade adsortiva para pequenas moléculas, como gases e solventes. Já os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores, e no caso de carvões impregnados proporcionam a maior parte da área superficial, já que a impregnação, conforme demonstrado na TABELA 13 e observado por Kim e Yie (2005), tende a reduzir o volume de microporos. Os macroporos não apresentam grande importância nos processos adsortivos, pois sua função é permitir a passagem das moléculas de adsorbato para os poros menores.

O diâmetro médio dos poros dos carvões avaliados se mostrou muito próximo uns dos outros, variando entre 2,0 nm para o CAC2 e 2,1 nm para o CAC3. A partir da classificação do tamanho de poros dos adsorventes da IUPAC (Rouquerol, Rouquerol e Sing, 1999), os carvões foram classificados como mesoporosos, com diâmetro de poro compreendido entre 2 nm e 50 nm, ou 20 e 500 Å. Conforme Jiang *et al.*, (2003) citado por Weng *et al.*, (2010), os mesoporos apresentam um papel importante na capacidade adsortiva do carvão ativado.

4.2 ADSORÇÃO

4.2.1 Adsorção em batelada com diesel comercial

A avaliação em batelada da capacidade adsortiva dos carvões CAC2 e CAC3 impregnados e não impregnados para os sulfurados e nitrogenados está descrita na TABELA 14, com um intervalo de confiança de 95%.

TABELA 14 – CAPACIDADE ADSORTIVA OBTIDA EM BATELADA DOS CARVÕES PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS. DIESEL COMERCIAL, T= 40 °C.

Adsorvente	q (mg S/g CA)	q (mg N/g CA)
CAC2	0,5907 ± 0,0045	0,8635 ± 0,0487
CAC2.CuCl ₂	0,5725 ± 0,0218	1,4552 ± 0,0302
CAC3	0,8631 ± 0,0067	1,1725 ± 0,0145
CAC3. CuCl ₂	1,0070 ± 0,0103	1,9255 ± 0,0385

FONTE: O Autor (2013)

Ao observar as capacidades adsortivas dos carvões sem impregnação (CAC2 e CAC3), o carvão CAC3 apresentou maior capacidade adsortiva tanto para os sulfurados quanto para os nitrogenados. O CAC3 possui maior área superficial, o que pode contribuir com a maior capacidade adsortiva, pois adsorventes oriundos da mesma matéria-prima, normalmente apresentam semelhanças significativas nos grupos superficiais. Conforme observado por Bu *et al.*, (2011), os carvões com elevada área superficial, e maior volume de mesoporos apresentam elevada capacidade adsortiva.

Ao ser impregnado, o carvão CAC3.CuCl₂ apresentou um ganho na capacidade de remoção dos sulfurados e dos nitrogenados, removendo 7,2% a mais de enxofre que o carvão CAC3 (FIGURA 15). Além disso, conseguiu remover 93,8% dos compostos de nitrogênio, apresentando uma melhora em cerca de 36,9% a mais que em sua forma original (CAC3). Apesar da redução na área superficial externa, assim como no volume e área de microporos, apresentou melhora na capacidade de remoção dos contaminantes. Segundo Xiao *et al.*, (2008), a propriedade de adsorção de um adsorvente não é apenas determinada pela microestrutura porosa, mas também é fortemente influenciada pelas propriedades químicas superficiais do carvão. Conforme Bu *et al.*, (2011), os grupos funcionais presentes na superfície do carvão podem ter influência na capacidade adsorptiva, mas somente quando eles estão localizados nos poros que são grandes o suficiente para serem acessíveis aos adsorbatos. As moléculas de BT, DBT e 4,6-DMDBT, principais compostos sulfurados do óleo diesel, apresentam diâmetros críticos de 6,92 Å, 8 Å e 9 Å, respectivamente (BU *et al.*, (2011); XIAO *et al.*, (2008)). Tendo em vista que os carvões apresentam diâmetros médios de poros de 2,1 nm (21 Å), os poros apresentam tamanho suficientemente grande para permitir que as moléculas de enxofre entrem em contato com a superfície interna do carvão e com o cobre impregnado.

A capacidade adsorptiva do carvão CAC2 para os compostos de enxofre não se alterou significativamente com a impregnação, conforme demonstrado na TABELA 14. Já para os compostos de nitrogênio removeu 28,9% a mais que o CAC2 sem impregnação, removendo 71,0% do nitrogênio presente.

Observa-se que a capacidade adsorptiva dos carvões avaliados para os compostos nitrogenados é superior que a dos sulfurados. Consequentemente, a remoção dos contaminantes de nitrogênio é superior aos compostos sulfurados. Outros trabalhos obtiveram resultados semelhantes, nos quais a capacidade adsorptiva dos compostos nitrogenados se mostrou superior à dos sulfurados. Segundo Liu *et al.*, (2010) quando um adsorvente é utilizado para a remoção de compostos sulfurados, a presença de nitrogenados retarda o processo de remoção dos compostos de enxofre. Koriakin, Ponvel e Lee (2010) ao avaliarem a adsorção em sílica impregnada com lítio (YSP-Li e MCF-Li), observaram que os adsorventes claramente exibiram adsorção mais favorável pelos compostos de nitrogênio que pelos compostos de enxofre. Da mesma forma Weng *et al.*, (2010) ao avaliarem a

adsorção de duas cargas sintéticas com diferentes concentrações de enxofre e nitrogênio observaram que o carvão ativado apresentou maior capacidade de remoção dos compostos nitrogenados em vista aos sulfurados.

A maior capacidade adsortiva dos carvões CAC2 e CAC3 pelos compostos nitrogenados pode ser atribuída aos grupos químicos presentes na superfície do adsorvente. Pereira (2011), através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) atribuiu os picos encontrados na superfície de ambos os carvões a compostos ácidos (fenólicos e álcoois) e básicos tais como os éteres, além de grafite. Almarri, Ma e Song (2009), observaram que os carvões ativados avaliados apresentaram maior capacidade de adsorção para o indol (não básico) que para a quinolina (básico), independente da natureza do carvão ativado. Atribuíram este fenômeno parcialmente ao fato de que o indol pode agir como um ácido fraco devido às ligações H-N, e também como uma base fraca, devido ao par de elétrons livres no átomo de N presente na molécula de indol. Consequentemente, ambos os sítios ativos básicos e ácidos da superfície do carvão podem contribuir para a adsorção da molécula de indol. Outros compostos não básicos como o pirrol e o carbazol apresentam em sua estrutura o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, os quais possivelmente podem ser adsorvidos da mesma forma que o indol, por sítios ácidos e básicos. Segundo Knudsen *et al.*, (2000) citado por Stalislus, Marafi e Rana (2010), os compostos não básicos são os compostos nitrogenados mais abundantes no diesel.

Segundo Almarri, Ma e Song (2009), ao investigarem a adsorção de compostos nitrogenados de uma matriz sintética composta por sulfurados, aromáticos e nitrogenados em carvão ativado e em alumina, a área e o volume de microporos não foram fatores chaves para a remoção dos nitrogenados da carga sintética. Observaram que 95% da saturação do carvão foi alcançada mais rapidamente (~5 min) pelo carvão que apresentou 52% de mesoporosidade frente a um carvão com 19% de mesoporos, levando aproximadamente 20 min para alcançar o mesmo resultado, o que indica que a difusão dos compostos de nitrogênio nos poros é favorecida pela presença de mesoporos. A partir do índice de melaço fornecido pela FBC (TABELA 2), o qual indica o teor de mesoporos do adsorvente, é possível observar que o carvão CAC3 (84,0%) apresenta maior mesoporosidade que o carvão CAC2 (54,0%), fator que pode ter contribuído com a maior capacidade adsortiva pelos nitrogenados.

A FIGURA 15 apresenta a porcentagem de enxofre e nitrogênio removidos do óleo diesel pelos dois carvões ativados (CAC2 e CAC3), impregnados e não impregnados com um intervalo de confiança de 95%. Observa-se que ambos os carvões ao serem impregnados apresentam melhora na capacidade de remoção principalmente dos nitrogenados, chegando próximo a 95% de remoção para o CAC3.CuCl₂ e aproximadamente 70% para o CAC2.CuCl₂.

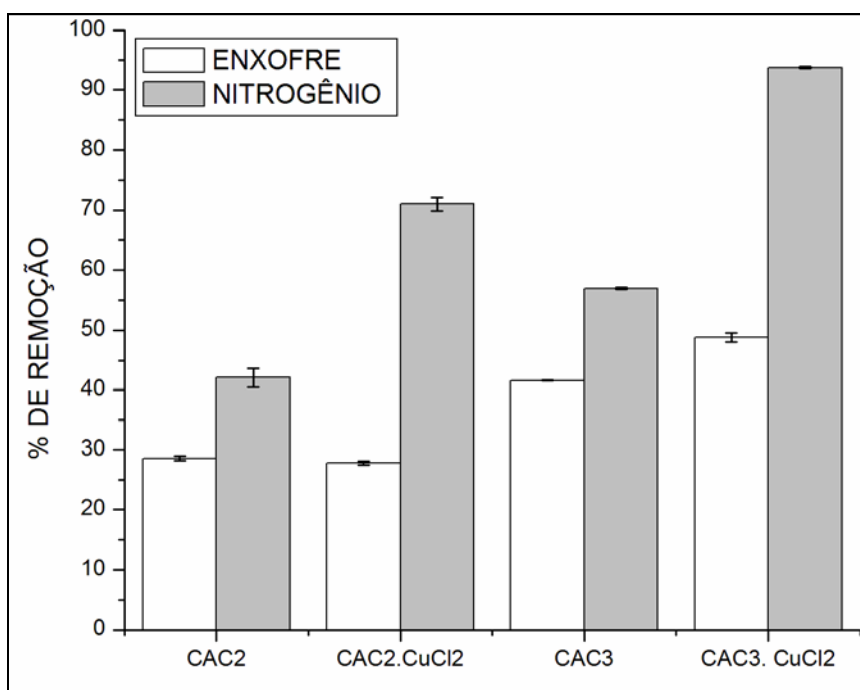


FIGURA 15 – PORCENTAGEM DE ENXOFRE E NITROGÊNIO REMOVIDOS DO DIESEL COMERCIAL EM BATELADA PELOS CARVÕES ATIVADOS.
FONTE: O Autor (2013)

Ao avaliar a quantidade de compostos de enxofre e nitrogênio retidos por m² de carvão ativado, observa-se que a quantidade de enxofre adsorvida por m² dos carvões CAC2 e CAC3 é praticamente a mesma, sendo $7,8 \cdot 10^{-4}$ mg S/m² CA e $7,5 \cdot 10^{-4}$ mg S/m² CA, respectivamente. Ao serem impregnados, a quantidade de enxofre adsorvido é maior para o carvão CAC3.CuCl₂ o qual adsorveu $1,2 \cdot 10^{-3}$ mg S/m² CA e o CAC2.CuCl₂ adsorveu $9,2 \cdot 10^{-4}$ mg S/m² CA. Porém, para os compostos nitrogenados, ambos os carvões, impregnados e não impregnados, se mostraram equivalentes. Em suas formas originais, os carvões CAC2 e CAC3 removeram $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg N/m² CA. Ao serem impregnados, ambos removeram $2,3 \cdot 10^{-3}$ mg N/m² CA, apresentando uma quantidade maior de nitrogênio adsorvido por m². Com a

análise da capacidade adsorptiva realizada desta maneira, é possível observar que a quantidade adsorvida por área é praticamente a mesma para ambos os carvões, exceto para o carvão CAC3 impregnado, que removeu maior quantidade de enxofre por m^2 que o CAC2 impregnado. Apesar da quantidade de contaminante adsorvida por m^2 ser praticamente a mesma, o carvão CAC3 (impregnado e não impregnado) remove maior quantidade de sulfurados e nitrogenados do óleo diesel, por apresentar maior área superficial que o CAC2, o que faz com que o carvão adsorva maior quantidade de enxofre e nitrogênio por grama de adsorvente, ocasionando na maior remoção de sulfurados e nitrogenados do diesel.

A partir dos resultados obtidos optou-se por dar continuidade aos estudos de adsorção em leito fixo com o carvão CAC3 não impregnado e impregnado (CAC3.CuCl₂) assim como avaliar a capacidade de regeneração.

4.2.2 Adsorção em leito fixo

4.2.2.1 Curvas de ruptura em leito fixo para o enxofre

As curvas de ruptura para os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ estão demonstradas na FIGURA 16.

As curvas de ruptura foram obtidas a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 1\text{ mL/min}$ e $L = 55\text{ cm}$. Para ambos os carvões avaliados o tempo necessário até a saturação do leito foi muito longo, caracterizando uma curva de ruptura alongada e uma ampla zona de transferência de massa. Segundo Geankoplis (1998), zonas de transferência de massa mais alongadas são características de sistemas com maior resistência difusional. O carvão CAC3 saturou, ou seja, $C/C_0 = 0,95$ após aproximadamente 11 h de corrida e o carvão CAC3.CuCl₂ saturou após aproximadamente 12 h. Com isso, capacidade adsorptiva do carvão impregnado apresentou-se superior ao carvão não impregnado (CAC3), em 19,5%. O aumento da capacidade adsorptiva dos compostos sulfurados pelo carvão impregnado pode estar relacionada com a produção de novos sítios de adsorção. Yu *et al.*, (2007) ao estudarem a energia de ativação da dessorção do DBT em carvão ativado impregnado com cinco diferentes metais de transição, observou que a dessorção do DBT do carvão impregnado com íons de Cu^{2+} , apresentou dois picos distintos, um correspondendo respectivamente à

interação do DBT com a superfície do carvão e o outro correspondendo à interação do DBT com o íon metálico, o qual indica a produção de novos sítios de adsorção.

Segundo o princípio HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) de Pearson (1963), os ácidos e bases de *Lewis* (ácidos de *Lewis*: receptor de elétrons; base de *Lewis*: doador de elétrons) podem ser classificados como duros ou moles. Segundo este princípio, ácidos moles preferem se ligar a bases moles e ácidos duros têm preferência em se ligar a bases duras. Xiao *et al.*, (2008) e Yu *et al.*, (2007) utilizaram este princípio para justificar a maior capacidade de adsorção de BT e DBT por carvões ativados após impregnação com Cu^{2+} . Após calcularem a dureza absoluta (η) e a eletronegatividade (χ) do BT e DBT observaram que ambos os compostos são considerados bases moles, ($\eta_{\text{DBT}}=5,267$, $\chi_{\text{DBT}}=2,673$ e $\eta_{\text{BT}}=5,602$, $\chi_{\text{BT}}=2,638$), pois a eletronegatividade absoluta é inferior a 2,8. Segundo a classificação de Pearson de dureza absoluta de íons metálicos, o Cu^{2+} é classificado como ácido intermediário. Quando a superfície do carvão ativado é impregnada com um ácido intermediário (Cu^{2+}), a dureza local superficial pode ser reduzida, o que pode favorecer a adsorção dos compostos sulfurados refratários (bases moles) pelo carvão ativado, os quais, segundo Bu *et al.*, (2011) correspondem a 50% do conteúdo de enxofre no óleo diesel.

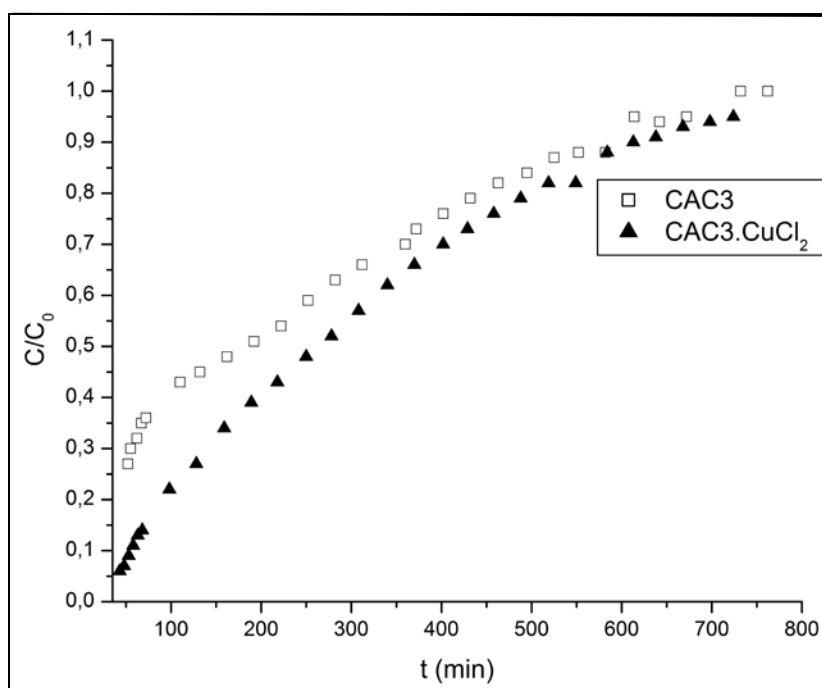


FIGURA 16 – CURVA DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=55 cm, DIESEL COMERCIAL.
FONTE: O Autor (2013)

A capacidade adsortiva do leito, assim como a porosidade, densidade de empacotamento e os tempos de ruptura e saturação estão descritos na TABELA 15.

TABELA 15 – CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ COM L=55 cm E DIESEL COMERCIAL.

	q (mg-S/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	ε	ρ _L (g/mL)
CAC3	1,46	182	672	0,62	0,46
CAC3.CuCl ₂	1,78	264	724	0,59	0,52

FONTE: O Autor (2013)

Para o carvão CAC3 a concentração de saída obtida para as primeiras amostras coletadas apresentou uma concentração de enxofre de 63,7 ppm (m/m) com um $C/C_0 = 0,27$, o qual ultrapassa o ponto de ruptura definido por Geankoplis (1998), que é obtido quando $C/C_0 = 0,10$. Já o carvão impregnado, apresentou uma concentração de saída de enxofre inicial de 13,4 ppm (m/m) com um C/C_0 inicial de 0,06.

Muzic, Sertic-Bionda e Adzamic (2011), ao realizarem a adsorção de compostos de enxofre de um óleo diesel comercial com 15 ppm de enxofre, consideraram como ruptura o ponto no qual $C/C_0 = 0,47$, ou seja, com uma concentração de saída igual a 7 ppm. O adsorvente avaliado era um carvão ativado comercial. Com base no trabalho de Muzic, Sertic-Bionda e Adzamic (2011) e devido à variação da concentração de saída do óleo diesel entre os carvões impregnado e não impregnado e os diferentes comprimentos de leito, a ruptura nesta dissertação foi definida quando $C/C_0 = 0,5$.

Tendo em vista a necessidade de avaliar a dinâmica em leito fixo com um comprimento de leito inferior para o carvão impregnado, devido à elevada capacidade adsortiva e ao elevado tempo transcorrido até a saturação, a capacidade adsortiva também foi avaliada com um comprimento de leito de 10 cm, conforme FIGURA 17.

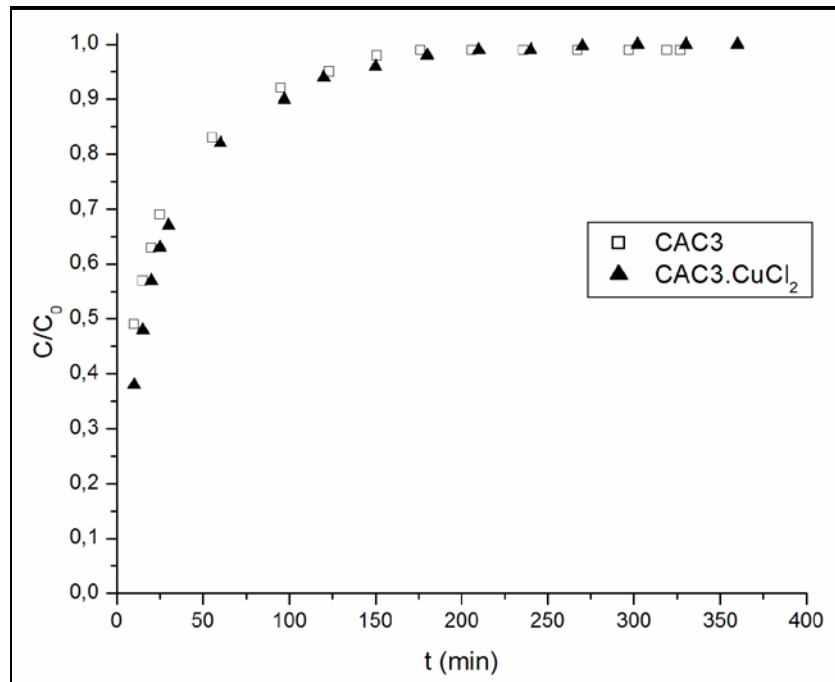


FIGURA 17 – CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL.
FONTE: O Autor (2013)

Para um comprimento de leito de 10 cm, a capacidade de adsorção de sulfurados de ambos os carvões mostrou-se inferior à obtida para um comprimento de 55 cm. Consequentemente a saturação foi obtida com um tempo inferior à obtida para um comprimento de leito maior. Da mesma forma, a capacidade adsorptiva para o carvão impregnado foi superior ao não impregnado. O C/C_0 inicial para o carvão CAC3 foi de 0,49 com uma concentração de saída do primeiro ponto de 114,8 ppm de enxofre (m/m). Já o carvão CAC3.CuCl₂ apresentou um C/C_0 inicial de 0,38 com uma concentração de 88,4 ppm de enxofre (m/m). A TABELA 16 apresenta os resultados das capacidades adsorptivas obtidas para um comprimento de leito de 10 cm.

TABELA 16 – CAPACIDADE ADSORPTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVOES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm DIESEL COMERCIAL

	q (mg-S/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	ε	ρ _L (g/mL)
CAC3	0,71	11	123	0,63	0,44
CAC3.CuCl ₂	0,80	16	141	0,59	0,52

FONTE: O Autor (2013)

Ao comparar as duas diferentes alturas para ambos os carvões, conforme FIGURA 18, fica evidente que para um mesmo carvão a saturação será mais lenta para o maior comprimento de leito, devido a maior quantidade de carvão na coluna, assim como um maior tempo de contato com o adsorvente, acarretando no aumento do tempo de operação da mesma (VASQUES, 2008; BARAL *et al.*, 2009).

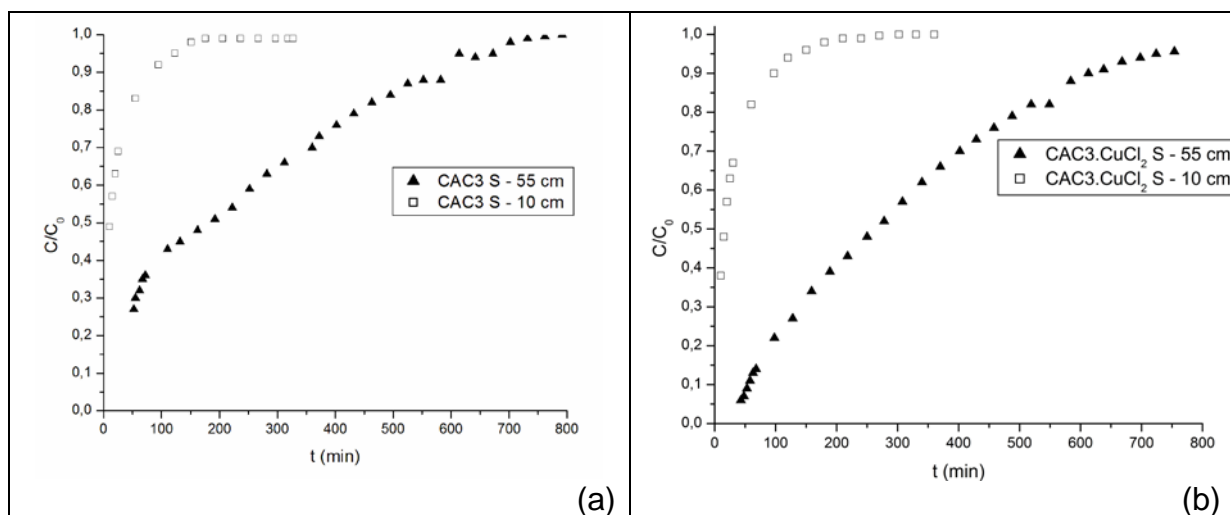


FIGURA 18 – CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES (a) CAC3 L=10 cm E L=55cm E (b) CAC3.CuCl₂ L=10 cm E L=55cm, DIESEL COMERCIAL.
FONTE: O Autor (2013)

Conforme Wang *et al.*, (2012), a composição dos combustíveis comerciais é extremamente complexa, sendo que aproximadamente 1000 compostos podem ser identificados. Muitos dos compostos aromáticos presentes no óleo diesel, e que contêm dois ou mais anéis benzênicos podem inibir a dessulfurização adsorativa. Segundo Bu *et al.*, (2011) o diesel comercial não contém apenas os compostos de enxofre tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno, mas também uma grande quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos com estrutura similar aos sulfurados. Desta forma, adsorções competitivas entre estes compostos podem ocorrer durante a remoção dos sulfurados e dos nitrogenados, acarretando no formato alongado das curvas de rupturas e o elevado tempo até a saturação.

Com isso, optou-se por trabalhar com uma carga sintética, constituída por um composto nitrogenado, amplamente encontrado nos combustíveis comerciais, a quinolina, assim como com um composto sulfurado, benzotiofeno em uma matriz parafínica de n-decano. A FIGURA 19 traz as curvas de ruptura do enxofre de uma carga sintética para os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂.

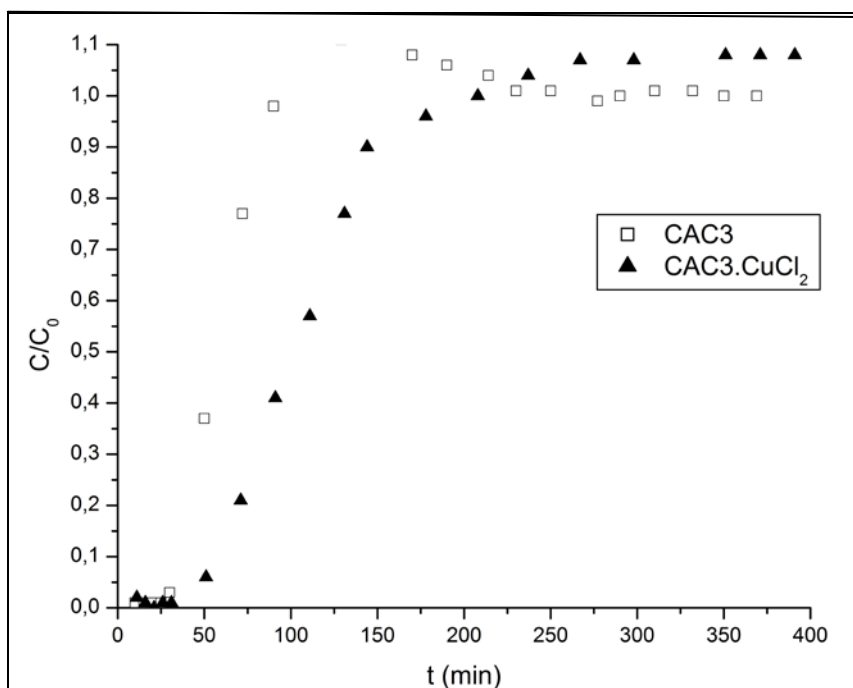


FIGURA 19 – CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm, CARGA SINTÉTICA.
FONTE: O Autor (2013)

Ao observar o perfil da curva de ruptura obtida para a carga sintética, é possível observar que a zona de transferência de massa (extensão do leito compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação), apresentou maior verticalidade que a obtida para a carga real, ou seja, mais próxima da idealidade. Segundo Geankoplis (1998), este perfil indica um processo de adsorção mais favorável. Além disso, por se tratar de uma mistura ternária (n-decano, quinolina e benzotiofeno), a adsorção dos compostos sulfurados da carga sintética não sofre inibição da mesma forma que ocorre com o óleo diesel comercial, que além de competir com uma gama de compostos nitrogenados, também compete com os aromáticos (KIM *et al.*, 2006). Bu *et al.*, (2011) observaram que a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos (com dois ou mais anéis aromáticos) apresentam influência no processo de dessulfurização adsortiva, pois a interação dispersiva entre os elétrons π do anel benzênico destes compostos e a região rica em elétrons das camadas de grafeno podem ter um papel importante na adsorção destes compostos pelo carvão ativado.

Da mesma forma que o observado com a carga de diesel comercial, a capacidade adsortiva do carvão impregnado foi superior ao carvão não impregnado, conforme TABELA 17.

TABELA 17 – CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂, L=10 cm CARGA SINTÉTICA.

	q (mg-S/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	ε	ρ _L (g/mL)
CAC3	1,62	57	87	0,63	0,45
CAC3.CuCl ₂	2,97	102	172	0,58	0,63

FONTE: O Autor (2013)

As curvas de ruptura obtidas para a carga sintética e para o diesel comercial estão demonstradas na FIGURA 20. Em ambos os carvões (impregnado e não impregnado), enquanto que com a carga sintética a concentração inicial de saída do leito mantém-se num patamar onde C/C_0 permanece próximo à zero, com o diesel comercial a concentração de enxofre já nos primeiros pontos é elevada. Esta característica das curvas de ruptura para o óleo diesel comercial se deve muito provavelmente à competição com outros compostos que constituem o óleo diesel, conforme discutido anteriormente.

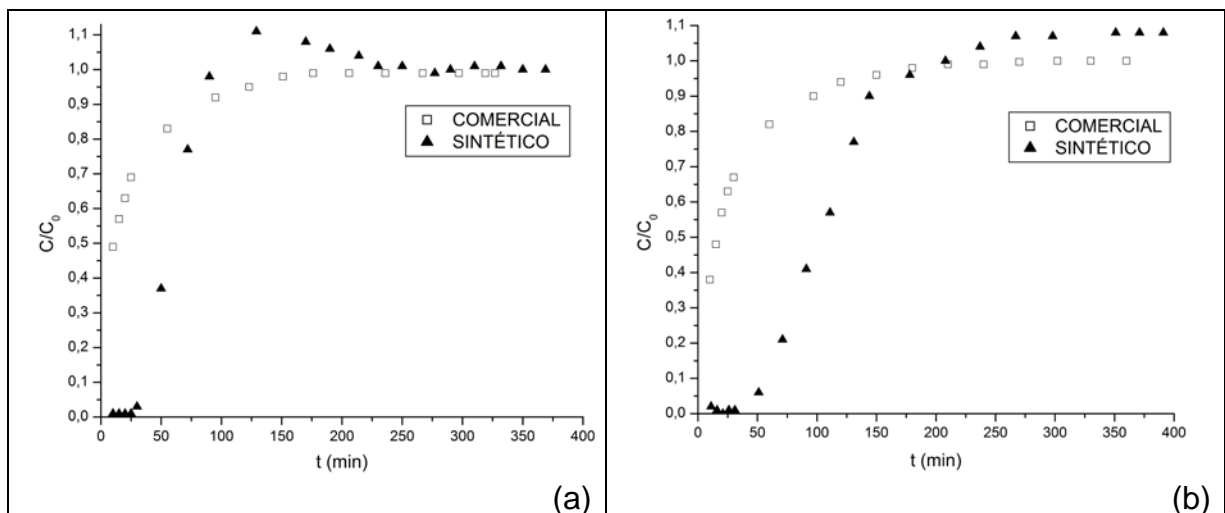


FIGURA 20 – CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL E CARGA SINTÉTICA.

FONTE: O Autor (2013)

Após atingir a saturação, após 172 minutos de corrida para o carvão impregnado e 87 minutos para o carvão CAC3, a concentração de saída de enxofre para ambos os carvões apresentou-se levemente superior à concentração da carga sintética original. O C/C_0 ultrapassa o valor de 1,0 e obteve-se um $C/C_0 = 1,1$. Lin *et al.*, (2011) também observaram este fenômeno ao realizarem a adsorção de uma

carga sintética em carvão ativado. Segundo os autores, quando a carga sintética passa através do leito de carvão, a adsorção e a dessorção coexistem, além do que, a presença de hidrocarbonetos pode apresentar certa influência neste mecanismo de adsorção e dessorção. Bu *et al.*, (2011) ao realizarem a adsorção em leito fixo de uma carga sintética contendo naftaleno e 4,6-DMDBT observaram que a concentração de naftaleno, após passar pelo ponto de saturação ($C/C_0 = 1$), era maior que a concentração de alimentação do diesel modelo ($C/C_0 \sim 1,2$), decrescendo naturalmente e retornando à concentração original. Deduziram que a adsorção do naftaleno é, em parte, reversível: O naftaleno apresenta menos afinidade de adsorção que o 4,6-DMDBT, o que resulta na “substituição” parcial do naftaleno na superfície do carvão ativado. Para o sistema em estudo, a capacidade de adsorção dos nitrogenados é superior à capacidade dos sulfurados, o que pode fazer com que ocorra uma “substituição” dos sulfurados pelos nitrogenados na superfície do carvão.

4.2.2.2 Curva de ruptura em leito fixo para o nitrogênio

As curvas de ruptura de nitrogênio para os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ obtidas a T= 40 °C, Q= 1 mL/min e L= 55 cm, estão demonstradas na FIGURA 21. Conforme observado, o carvão CAC3 saturou após 16,7 h de corrida. Além da saturação do leito ser mais lenta que a obtida para os sulfurados (11 h), o C/C_0 inicial obtido foi de 0,16, ou seja, o primeiro ponto amostral apresentou uma concentração de nitrogênio de 39,5 ppm, inferior à obtida para o enxofre, no qual o primeiro ponto apresentou uma concentração de 63,7 ppm.

Ao observar o comportamento da curva de ruptura para o carvão impregnado (CAC3.CuCl₂), observa-se uma elevada capacidade de remoção dos compostos nitrogenados, pois após 16 h de adsorção a concentração de saída de nitrogênio encontrava-se em 60 ppm, com um $C/C_0 = 0,25$. Mesmo com a adsorção interrompida antes mesmo da saturação do leito, o carvão impregnado apresentou uma q-N de 6,4 mg N/g CA, superior ao carvão não impregnado.

Por fim, o ensaio foi interrompido devido ao elevado tempo que ainda seria necessário até a completa saturação do leito e optou-se por trabalhar com o carvão

impregnado com uma altura de leito inferior, na qual fosse possível obter uma curva de ruptura completa, até a saturação ($C/C_0 = 0,95$) demandando o menor tempo. A altura de leito foi então definida em 10 cm (FIGURA 22).

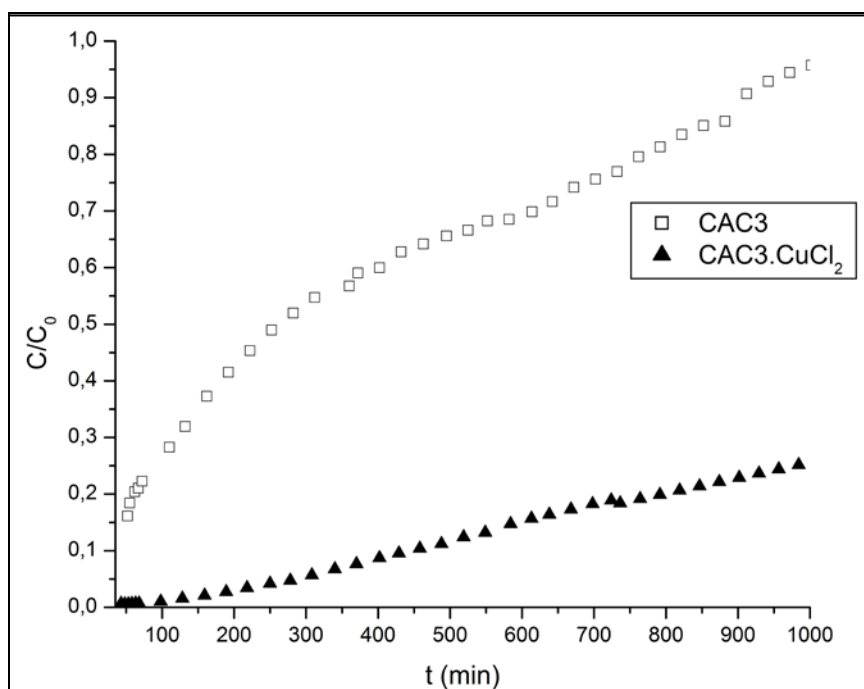


FIGURA 21 – CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=55 cm, DIESEL COMERCIAL.
FONTE: O Autor (2013)

Da mesma forma que observado no sistema em batelada, a capacidade adsorptiva dos carvões pelos compostos nitrogenados foi superior à capacidade adsorptiva dos sulfurados. Weng *et al.*, (2010) ao estudar a adsorção de sulfurados e nitrogenados em carvão ativado utilizando uma carga sintética, observaram que a adsorção dos compostos sulfurados (DBT) é muito mais lenta que a remoção dos compostos nitrogenados, o que sugere que o carvão ativado apresenta uma adsorção favorável aos compostos de nitrogênio.

Conforme já discutido no Item 4.3.2.1, os compostos não-básicos (indol, pirrol e carbazol) possivelmente podem ser adsorvidos tanto por sítios ácidos quanto por sítios básicos, o que favorece a remoção dos nitrogenados não básicos. Além disso, a capacidade de remoção dos nitrogenados básicos pelo adsorvente impregnado com cobre pode ser explicada pelo princípio *HSAB* de *Pearson* para ácidos e bases de *Lewis*. Ácidos ou bases duros são pequenos e pouco polarizáveis e os ácidos e

bases moles são mais polarizáveis e maiores. Já os ácidos e bases intermediários podem apresentar características de ácidos e bases moles e duros, sendo que compostos nitrogenados com anéis piridínicos, tais como a quinolina e acridina são considerados bases de *Pearson* intermediárias (PEREIRA, 2009; PEARSON, 1963). A reação ácido/base de *Lewis* entre os compostos básicos intermediários de nitrogênio do óleo diesel, os quais dispõem de pares de elétrons livres e o cobre na sua forma oxidada (Cu^{2+}), deficiente em elétrons (ácido intermediário de *Lewis*), é uma adsorção que tem favorecimento em ocorrer, pois ambos os envolvidos na reação são compostos intermediários. Além disso, é possível que a adsorção dos compostos de nitrogênio seja mais favorecida que a adsorção dos sulfurados, que são classificados como compostos moles de *Pearson*, já que por este princípio, ácidos duros tem preferência por bases duras, ácidos moles têm preferência por bases moles, assim como os intermediários tendem a apresentar preferência em se ligar com intermediários. A TABELA 18 apresenta as capacidades adsorptivas do carvão impregnado e não impregnado para os compostos nitrogenados com um comprimento de leito de 55 cm.

TABELA 18 – CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂, E L=55 cm DIESEL COMERCIAL.

	q (mg-N/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	ε	ρ _L (g/mL)
CAC3	2,8	262	1002	0,62	0,46
CAC3.CuCl ₂	6,4	-	-	0,59	0,52

FONTE: O Autor (2013)

As curvas de ruptura para um comprimento de leito de 10 cm estão demonstradas na FIGURA 22. Observa-se que mesmo com um comprimento de leito de 10 cm a capacidade de adsorção do carvão impregnado (8,55 mg N/g CA) foi superior ao carvão CAC3 utilizando um leito de 55 cm (2,8 mg N/g CA). Enquanto que o CAC3 saturou após 319 minutos com o leito de 10 cm, o carvão impregnado saturou após 736 min de corrida. Além disso, a concentração inicial de saída de nitrogênio para o carvão impregnado foi inferior ao não impregnado.

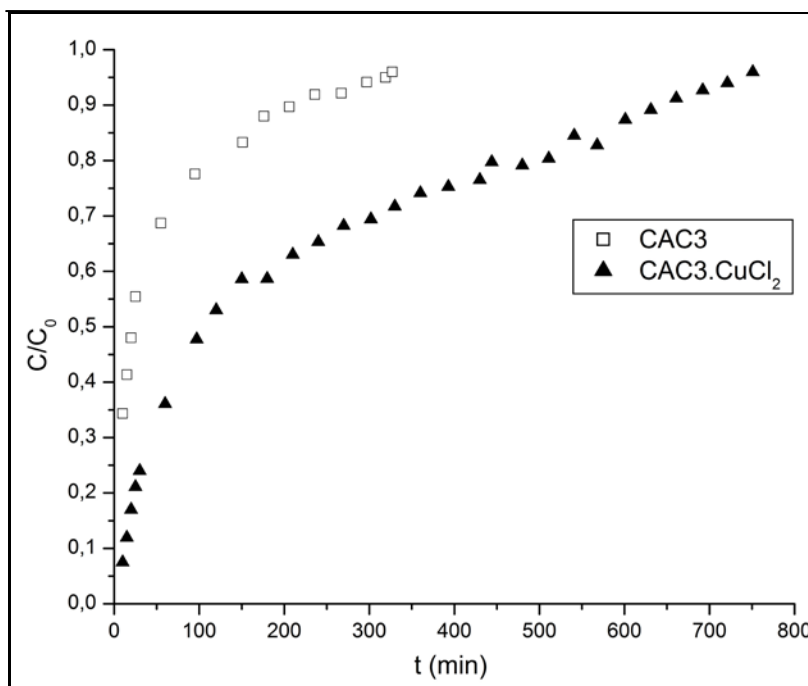


FIGURA 22– CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL.
 FONTE: O Autor (2013)

A TABELA 19 apresenta as capacidades adsorptivas dos carvões para o leito com comprimento de 10 cm.

TABELA 19 – CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm DIESEL COMERCIAL.

	q (mg-N/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	ε	ρ _L (g/mL)
CAC3	2,41	22	319	0,63	0,44
CAC3.CuCl ₂	8,55	107	736	0,59	0,52

FONTE: O Autor (2013)

Da mesma forma que observado para os compostos sulfurados, quanto maior a altura de leito para os carvões, maior a capacidade de remoção dos nitrogenados, pois a massa de carvão presente na coluna, assim como o tempo de contato do diesel com o adsorvente foram maiores, conforme pode ser observado na FIGURA 23.

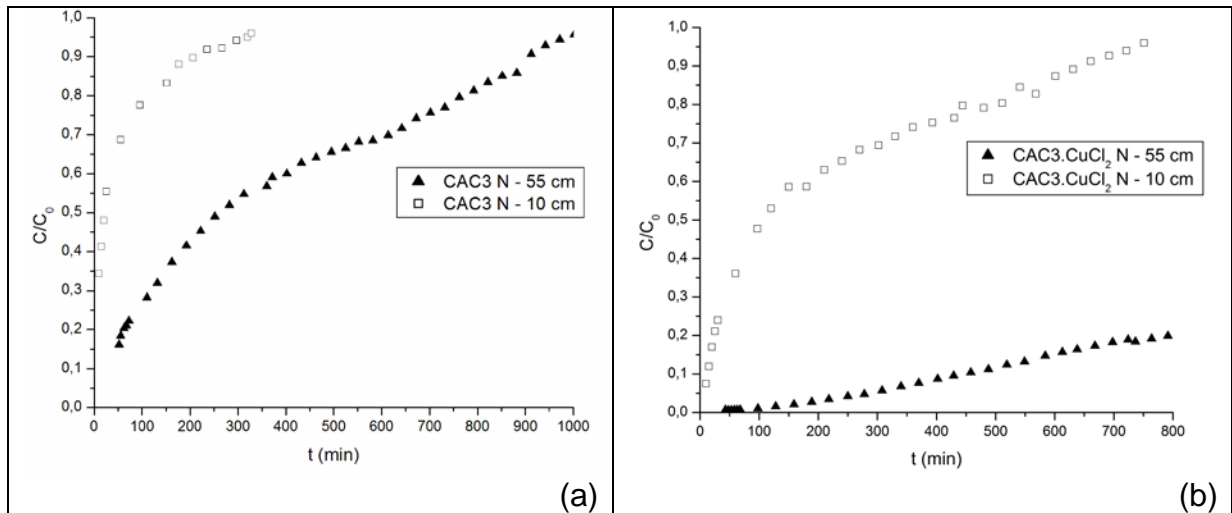


FIGURA 23 – CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl₂ L=55 cm E L= 10 cm, DIESEL COMERCIAL.
FONTE: O Autor (2013)

A adsorção dos nitrogenados também foi realizada com carga sintética e está demonstrada na FIGURA 24. A capacidade adsortiva do carvão impregnado foi aproximadamente cinco vezes superior à obtida para o carvão sem impregnação. Além disso, as curvas de ruptura apresentaram uma zona de transferência mais verticalizada que a obtida para o óleo diesel comercial o que sugere que a presença de outros compostos no óleo diesel comercial pode retardar a adsorção dos nitrogenados.

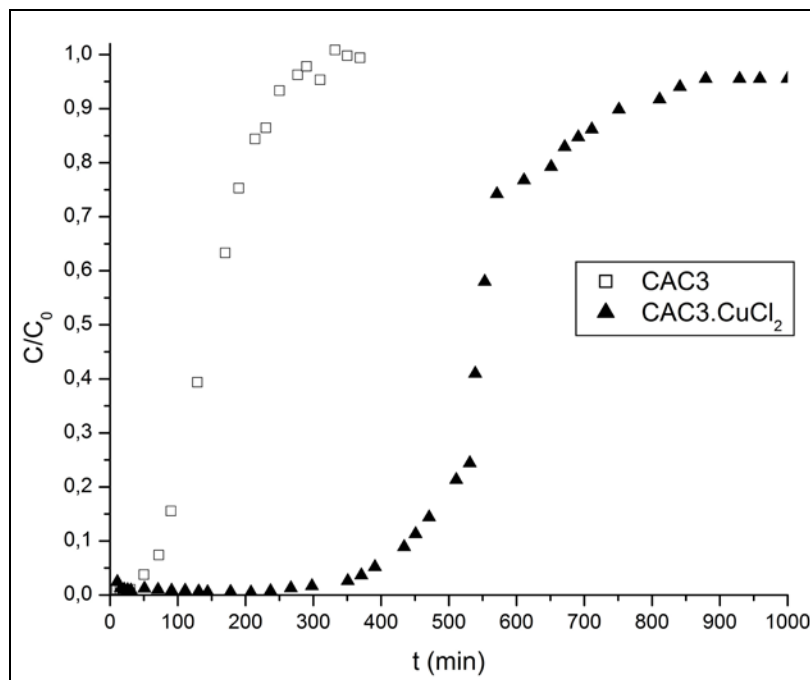


FIGURA 24 – CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ L=10 cm, CARGA SINTÉTICA.
FONTE: O Autor (2013)

A capacidade adsortiva é determinada a partir do balanço de massa, onde a área compreendida entre o eixo da ordenada (C/C_0) e a curva de ruptura é proporcional à quantidade de adsorbato retido na coluna (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993). A partir desta informação é possível concluir que o carvão impregnado (CAC3.CuCl₂) apresentou maior capacidade adsortiva que o carvão CAC3 (FIGURA 24).

A capacidade adsortiva, tempo de saturação e os outros parâmetros dos carvões, obtidos durante a adsorção dos nitrogenados para a carga sintética estão descritos na TABELA 20.

TABELA 20 – CAPACIDADE ADSORTIVA EM LEITO FIXO PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂, L=10 cm CARGA SINTÉTICA

	q (mg-N/gCA)	t_{rup} (min)	t_{sat} (min)	ε	ρ_L (g/mL)
CAC3	3,45	147	268	0,63	0,45
CAC3.CuCl ₂	19,65	550	879	0,58	0,53

FONTE: O Autor (2013)

Ao comparar os resultados obtidos para a carga sintética e o diesel comercial, para um mesmo comprimento de leito (FIGURA 25), observa-se que a capacidade de remoção dos nitrogenados para a carga sintética para o carvão CAC3 (3,45 mg N/g CA) é superior à obtida utilizando o óleo diesel comercial (2,41 mg N/g CA), assim como para o carvão impregnado, o qual apresentou uma capacidade adsortiva de 19,65 mg N/ g CA para a carga sintética e 8,55 mg N/g CA para o diesel comercial.

O tempo de saturação do carvão CAC3 para a carga sintética (268 min) foi inferior ao obtido para o diesel comercial (319 min), ou seja, a saturação aconteceu mais rapidamente. Porém, a concentração de saída dos nitrogenados manteve-se próxima de zero até aproximadamente cinquenta minutos, o que, para fins de cálculos, contribuiu para a obtenção da maior capacidade adsortiva para a carga sintética.

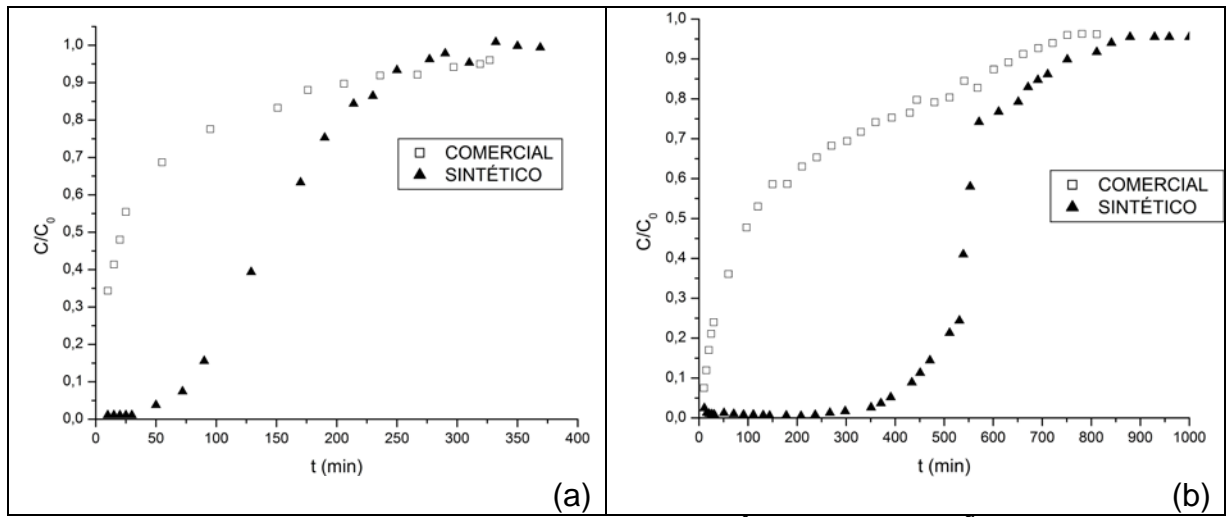


FIGURA 25 – CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES (a) CAC3 E (b) CAC3.CuCl₂ L=10 cm, DIESEL COMERCIAL E CARGA SINTÉTICA.

FONTE: O Autor (2013)

4.3 DESSORÇÃO

4.3.1 Estudo preliminar de dessorção por solventes

A recuperação das capacidades adsorptivas dos carvões que passaram pelo processo de regeneração com solventes, além dos carvões que passaram por duas adsorções consecutivas sem a lavagem com solventes, sendo apenas seco em estufa, estão descritas na TABELA 21 com intervalo de confiança de 95%.

TABELA 21 – RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA (q) EM BATELADA DOS CARVÕES CAC3 e CAC3.CuCl₂ PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS.

Adsorvente	Solvente	Recuperação q-S (%)	Recuperação q-N (%)
CAC3	Sem lavagem com solventes	43,0 ± 0,07	69,0 ± 1,81
	Acetona	57,5 ± 0,48	82,4 ± 0,86
	Etanol	54,8 ± 0,68	82,3 ± 0,32
	Benzeno	59,1 ± 0,14	82,2 ± 0,40
	Tolueno	64,7 ± 0,11	83,3 ± 0,07
CAC3.CuCl ₂	Sem lavagem com solventes	22,3 ± 1,82	68,0 ± 1,02
	Acetona	45,2 ± 0,07	81,6 ± 0,24
	Etanol	37,8 ± 0,91	76,6 ± 0,10
	Benzeno	56,0 ± 0,49	84,6 ± 0,76
	Tolueno	59,4 ± 0,20	85,2 ± 0,58

NOTA: Capacidade adsorptiva inicial (q-ADSI) enxofre: 0,8631 mg S/g CA CAC3
 1,0070 mg S/g CA CAC3.CuCl₂
 Capacidade adsorptiva inicial (q-ADSI) nitrogênio: 1,1725 mg N/g CA CAC3
 1,9255 mg N/g CA CAC3.CuCl₂

FONTE: O Autor (2013)

Para ambos os carvões avaliados, as amostras que passaram por duas adsorções consecutivas sem a lavagem com solvente, foram as que apresentaram as menores recuperações das capacidades adsorptivas, tanto para os compostos de enxofre quanto para os nitrogenados, evidenciando que a lavagem dos carvões com um solvente adequado é uma etapa importante para a utilização do adsorvente em mais de um ciclo de adsorção. Ao observar a recuperação da capacidade adsorptiva para os sulfurados, observa-se que os solventes aromáticos proporcionaram uma recuperação maior aos carvões ativados. Além disso, ao observar o comportamento

dos dois carvões, ficou evidente que a recuperação da capacidade adsortiva dos sulfurados foi superior em todas as regenerações para o carvão não impregnado (CAC3). Wang *et al.*, (2012) observaram que a capacidade adsortiva de uma zeólita impregnada com cobre foi superior ao carvão ativado não impregnado na adsorção de compostos sulfurados (BT e DBT em n-octano). Da mesma forma que a presença de um cátion no adsorvente favorece a remoção dos sulfurados, ela pode tornar a dessorção destes contaminantes mais difícil que em carvões não impregnados (carvão CAC3), pois, segundo Lin *et al.*, (2011) a dessorção é notavelmente afetada pelo processo de adsorção, devido às forças de adsorção entre os compostos de enxofre e o adsorvente.

Ao observar o comportamento dos adsorventes frente aos compostos nitrogenados, observa-se que a recuperação obtida foi superior à dos compostos sulfurados. Porém, para ambos os carvões que não passaram pela etapa de lavagem com solventes a recuperação mostrou-se inferior aos que passaram por esta etapa. O carvão não impregnado (CAC3) apresentou recuperações muito próximas entre os quatro solventes avaliados, onde a recuperação ficou entre 82,2% e 83,3% da capacidade original. Já com o carvão impregnado a recuperação ficou entre 76,6% para o etanol e 85,2% para o tolueno. As maiores recuperações foram obtidas para os solventes aromáticos, benzeno e tolueno, onde foi possível recuperar 84,6% e 85,2% da capacidade original. Conforme resultados obtidos por Koriakin, Ponvel e Lee (2010) a presença de grupos funcionais aromáticos dos solventes pode contribuir para a dessorção dos compostos de nitrogênio.

A partir da FIGURA 26 é possível observar a quantidade de enxofre e nitrogênio removidos do óleo diesel comercial utilizando os carvões virgens, as amostras regeneradas com diferentes solventes e as amostras que passaram por duas adsorções consecutivas sem a etapa de regeneração, com um intervalo de confiança de 95%. Na primeira adsorção (ADS-I), foi possível remover 42,4% do enxofre utilizando o carvão CAC3 e 53,9% utilizando o carvão impregnado. Ao observar as amostras que passaram por duas adsorções consecutivas, sem a regeneração, foi possível observar que o carvão CAC3 removeu duas vezes menos enxofre e o carvão CAC3.CuCl₂ removeu quatro vezes menos enxofre que o carvão original. Yu *et al.*, (2007) ao investigar a energia de dessorção do DBT de um carvão impregnado com Cu²⁺, observou que a energia de ativação de dessorção necessária para a dessorção do DBT ligado com o íon metálico (Cu²⁺) foi maior que

a energia para removê-lo do carvão ativado original, sugerindo que a presença do íon metálico na superfície do carvão aumenta a interação entre o DBT e o adsorvente, o que pode dificultar a regeneração.

As amostras que foram regeneradas com solventes apresentaram desempenho superior àquelas que passaram pelas duas adsorções consecutivas, sendo possível remover uma quantidade maior de enxofre na segunda adsorção. Após a regeneração com tolueno, o carvão CAC3 remove 27,6% de enxofre do óleo diesel comercial e o impregnado remove 30,7% do enxofre presente.

Na primeira adsorção (ADS-I), foi possível remover 58,7% do nitrogênio utilizando o carvão CAC3 e 95,0% utilizando o CAC3.CuCl₂. Após as duas adsorções, sem a etapa de regeneração, o carvão CAC3 remove 18,2% menos enxofre e o carvão CAC3.CuCl₂ removeu 30,5% a menos enxofre que o carvão original. Ao passarem pelo processo de regeneração com solventes, os carvões apresentam desempenho superior ao carvão sem a regeneração, assim como ocorreu com os sulfurados. Após a regeneração com tolueno o carvão CAC3 remove 49,9% de nitrogênio e o impregnado removeu 81,7% do nitrogênio do óleo diesel.

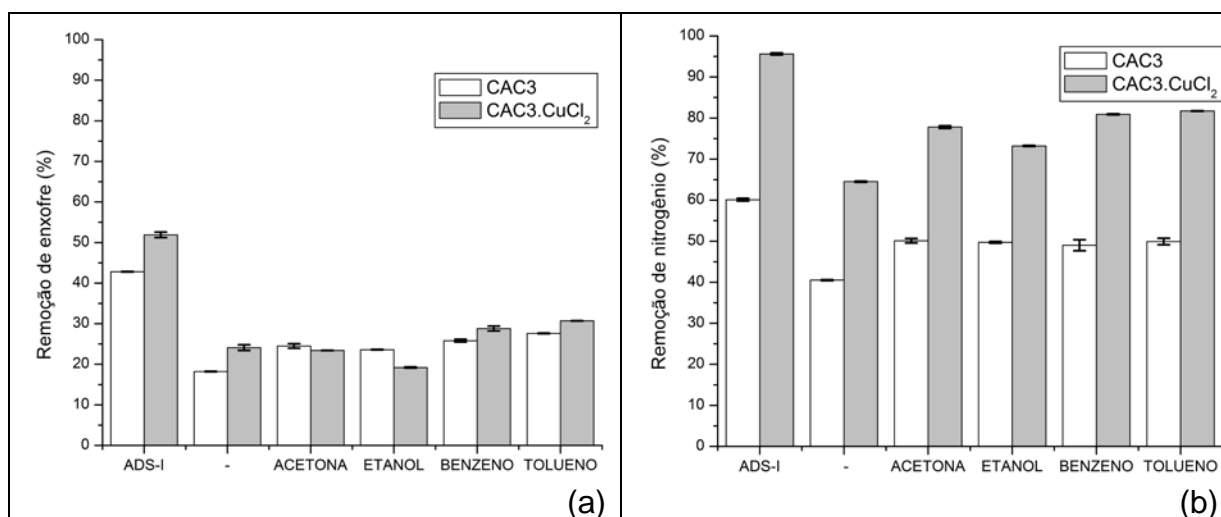


FIGURA 26 – PORCENTAGEM DE COMPOSTOS SULFURADOS (a) E NITROGENADOS (b) REMOVIDOS DO ÓLEO DIESEL ANTES (Ads I) E APÓS A REGENERAÇÃO.
FONTE: O Autor (2013)

Para as duas amostras de carvões, impregnada e não impregnada, o tolueno foi o solvente que apresentou a maior recuperação da capacidade adsortiva, tanto para os compostos de enxofre quanto para os compostos de nitrogênio. Por isso foi

o solvente selecionado para os ensaios posteriores de otimização da temperatura, avaliação em ciclos de adsorção e testes em leito fixo.

4.3.2 Otimização da temperatura de dessorção

Após a definição do tolueno como solvente para os estudos consecutivos de regeneração, avaliou-se a influência da temperatura na recuperação da capacidade adsortiva.

Com um aumento modesto na temperatura, de 33 °C para 40 °C a dessorção dos compostos de enxofre mostrou-se mais eficiente, aumentando em cerca de 10,0% para o carvão CAC3 e 11,8% para o CAC3.CuCl₂. Porém ao aumentar a temperatura de 40 °C para 70 °C, a recuperação foi menos significativa, tendo um aumento de aproximadamente 0,7% para o CAC3 e 0,2% para o CAC3.CuCl₂. A recuperação da capacidade adsortiva dos carvões após a regeneração estão descritas na TABELA 22.

TABELA 22– RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Adsorvente	Temperatura (°C)	Recuperação q-S (%)	Recuperação q-N (%)
CAC3	33	64,7	83,3
	40	74,7	87,2
	70	75,4	87,3
CAC3.CuCl ₂	33	59,4	85,2
	40	71,2	85,7
	70	71,4	86,0

FONTE: O Autor (2013)

Da mesma forma, um aumento modesto na temperatura favoreceu a recuperação da capacidade adsortiva do carvão frente aos compostos nitrogenados. A recuperação do carvão CAC3 aumentou em 3,9% de 33 °C para 40 °C. Já para o carvão impregnado a recuperação manteve-se muito próxima nas três temperaturas avaliadas. A dessorção dos compostos de nitrogênio do carvão ativado é, segundo Almarri, Ma e Song (2009), dificultada pela presença de oxigênio em sua superfície o que pode ser ocasionado pela formação de ligações de hidrogênio entre os átomos

de hidrogênio dos grupos metílicos do adsorbato e os grupos funcionais da superfície do carvão.

Segundo Guo *et al.*, (2011), a dessorção em carvão ativado é um processo endotérmico, portanto em um certo intervalo a temperatura é favorável à dessorção do carvão ativado. Porém quando a temperatura continua subindo, reações químicas endotérmicas de adsorção podem aumentar, e a eficiência de dessorção do carvão ativado pode ser então reduzida, o que pode vir a justificar a semelhança obtida entre as temperaturas de 40 °C e 70 °C.

Com o objetivo de avaliar estatisticamente o desempenho do carvão ativado em diferentes temperaturas, foi realizado o teste de análise de variância ANOVA. Os valores foram avaliados com 95% de confiança. Os dados obtidos a partir da análise estão descritos na TABELA 23:

TABELA 23 – VALORES OBTIDOS NA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) AO NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95 %.

Adsorvente	Composto	SS	D	MS	F	P
CAC3	Enxofre	215,7	2	107,9	366,4	0,001
	Nitrogênio	30,68	2	15,34	270,7	0,001
CAC3.CuCl ₂	Enxofre	284,8	2	142,4	485,5	0,001
	Nitrogênio	0,969	2	0,484	7,517	0,023

LEGENDA - SS: Soma dos quadrados

D: Graus de liberdade

MS: Quadrados médios

F: F calculado

F_{TEÓRICO}: 5,14.

FONTE: O Autor (2013)

A partir da análise de variância foi possível observar que a recuperação da capacidade adsorptiva para o enxofre nas três temperaturas avaliadas se mostrou estatisticamente diferente entre si, ao nível de significância de 95% para ambos os carvões. O F calculado obtido foi maior que o F tabelado ($F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$), rejeitando-se a hipótese de nulidade, ou seja, existem evidências de diferenças significativas entre pelo menos duas das temperaturas avaliadas. Para o nitrogênio, o F calculado para os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ foi maior que o F tabelado, evidenciando diferenças entre pelo menos duas temperaturas.

Os valores de “p” obtidos para o enxofre e para o nitrogênio de ambos os carvões foram inferiores ao nível de significância ($p < 0,05$), o que permitiu a rejeição da hipótese de igualdade. A FIGURA 27 demonstra a influência da temperatura na recuperação da

capacidade adsorptiva do carvão CAC3 para os compostos sulfurados e nitrogenados com um intervalo de confiança de 95%.

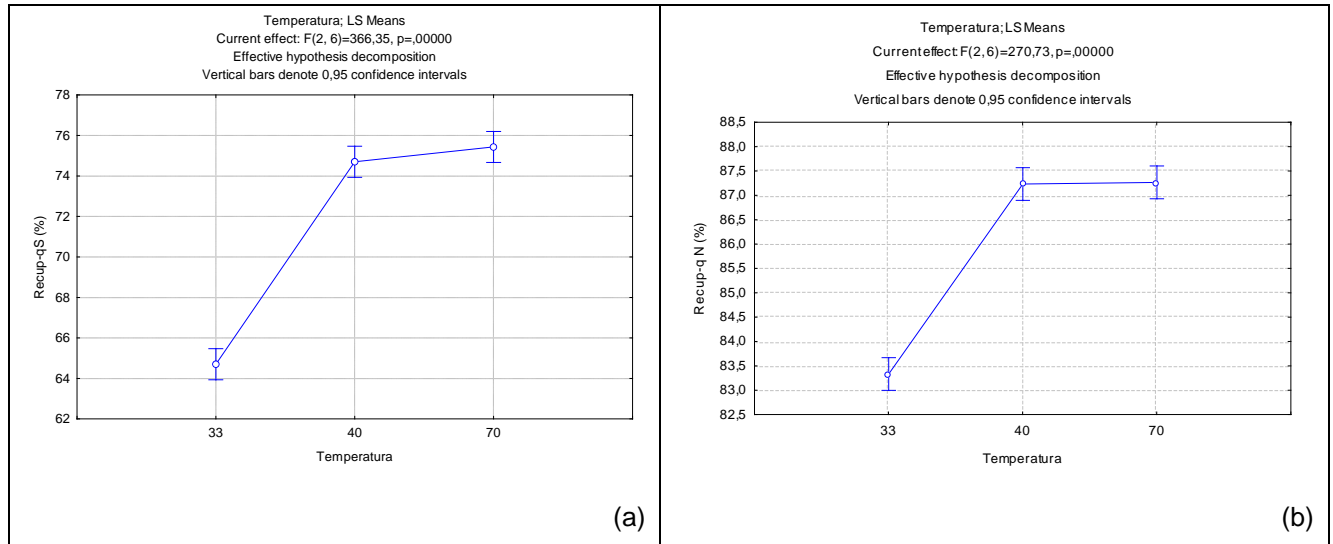


FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO CAC3 PARA O ENXOFRE (a) E NITROGÊNIO (b).
FONTE: O Autor (2013)

A FIGURA 28 traz a influência da temperatura na recuperação da capacidade adsorptiva do carvão CAC3.CuCl₂ para os compostos sulfurados e nitrogenados.

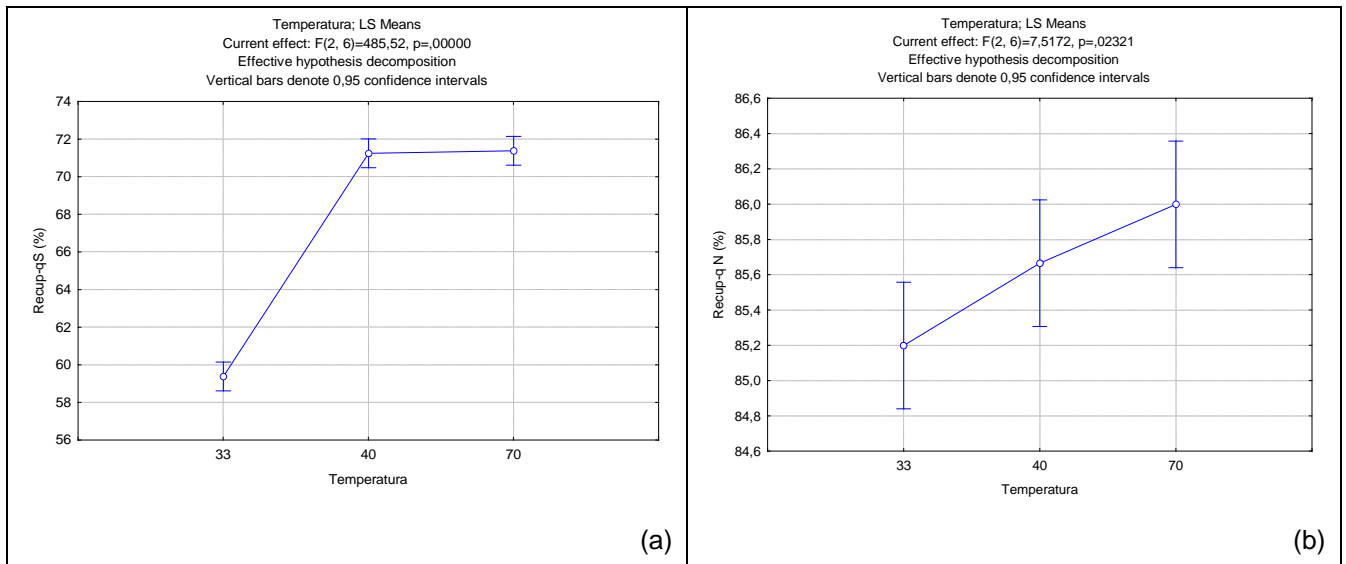


FIGURA 28 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO CAC3.CuCl₂ PARA O ENXOFRE (a) E NITROGÊNIO (b).
FONTE: O Autor (2013)

A análise de variância ANOVA apenas indica a existência de diferenças significativas entre as médias, sem informar se todas as médias diferem entre si, e quais diferem. Com o intuito de complementar a análise de variância, foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

A TABELA 24 traz a comparação das médias pelo teste de Tukey. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente entre si. A partir da comparação de Tukey é possível observar que para as temperaturas de 40 °C e 70 °C as recuperações da capacidade adsortiva para o enxofre não diferem entre si, tanto para o carvão CAC3 e CAC3.CuCl₂. A comparação das médias para o nitrogênio mostra que para o carvão CAC3 as médias das temperaturas de 40 °C e 70 °C também não diferem entre si. Para o carvão impregnado, nas temperaturas de 33 °C e 40 °C as médias da recuperação da capacidade adsortiva para o nitrogênio podem ser consideradas iguais, da mesma forma que a temperatura de 40 °C e 70 °C.

TABELA 24 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS ATRAVÉS DO TESTE DE TUKEY

Adsorvente	Temperatura (°C)	Recup. q-S (%)	Teste de Tukey-S	Recup. q-N (%)	Teste de Tukey-N*
CAC3	33	64,7	A	83,3	A
	40	74,7	B	87,2	B
	70	75,4	B	87,3	B
CAC3.CuCl ₂	33	59,4	C	85,2	C
	40	71,2	D	85,7	C D
	70	71,4	D	86,0	D

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey.

FONTE: O Autor (2013)

A partir dos resultados obtidos, a temperatura de 40 °C foi definida como a temperatura utilizada para os ensaios subsequentes de regeneração em ciclos de adsorção - regeneração.

4.3.3 Ciclos de dessorção

Após a definição das condições experimentais utilizadas para a continuidade do estudo de regeneração, a recuperação da capacidade adsortiva frente a ciclos de

adsorção foi investigada. Foram realizadas cinco adsorções consecutivas, ou seja, quatro ciclos de adsorção-regeneração em batelada, com o objetivo de avaliar o comportamento do carvão ao ser reutilizado. As adsorções foram realizadas em triplicata. A primeira adsorção, com o carvão virgem foi denominada adsorção zero. A partir da segunda adsorção foram denominados reuso 1, 2, 3 e 4. A recuperação de cada ciclo foi calculada considerando a capacidade adsortiva inicial do carvão. A partir da TABELA 25 é possível observar que a recuperação da capacidade adsortiva sofre redução ao longo dos ciclos, sendo que a queda é mais acentuada para os compostos sulfurados que para os nitrogenados para ambos os carvões. Após os quatro ciclos, o carvão CAC3 apresentou uma redução de 12% na recuperação dos sulfurados e 6,5% para os nitrogenados. Já o carvão CAC3.CuCl₂ apresentou uma redução de 29,6% na recuperação para os sulfurados e 11,4% para os nitrogenados.

TABELA 25 – RECUPERAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DURANTE OS CICLOS DE ADSORÇÃO – REGENERAÇÃO PARA O ENXOFRE E O NITROGÊNIO

Carvão	Recuperação da Capacidade Adsorptiva – q (%)							
	CICLO-1		CICLO-2		CICLO-3		CICLO-4	
	(1-0)		(2-0)		(3-0)		(4-0)	
	S	N	S	N	S	N	S	N
CAC3	75,6	87,1	70,7	83,9	65,3	81,7	63,6	80,6
CAC3.CuCl ₂	71,8	85,0	61,5	82,8	48,5	77,3	42,2	73,6

FONTE: O Autor (2013)

Ao longo das adsorções consecutivas, a eficiência da regeneração diminui para ambos os carvões. Na primeira adsorção, com o carvão CAC3 virgem há uma remoção de 44% do enxofre presente no óleo diesel (FIGURA 29 – (a)). Após o CAC3 ser regenerado, ocorre uma redução de 10% de enxofre removido do óleo diesel na segunda adsorção. Na terceira regeneração a quantidade de enxofre removido em relação ao CAC3 virgem é reduzida em 12,9% e na quarta adsorção a redução da quantidade de enxofre removida é de 15,5% e na quinta adsorção a redução foi de 15%. Apesar da remoção dos sulfurados diminuir ao longo das adsorções consecutivas, observa-se que a redução entre as adsorções vai sendo minimizada conforme aumenta o número de adsorções, chegando a valores muito próximos de enxofre removido no reuso 3 (28,5%) e reuso 4 (28%).

O carvão impregnado também apresentou redução da porcentagem de enxofre adsorvido ao longo das adsorções consecutivas, sendo que a redução mais acentuada foi observada entre a primeira e a segunda adsorção. Na primeira adsorção a remoção de enxofre foi de 53,8%. Já na segunda adsorção houve uma queda de 15,1%, e a quantidade de enxofre removido foi de 38,7%. A partir da quarta adsorção, a quantidade de enxofre removido pelo carvão impregnado torna-se inferior (26,1%) à quantidade removida pelo não impregnado (28,5%). Este fenômeno pode ser atribuído à força de ligação existente entre o carvão impregnado e os compostos de enxofre. Por estarem ligados à superfície do CAC3.CuCl₂ através da interação com o cobre conforme discutido no Item 4.3.2.1, parte dos sulfurados pode não ser dessorvida pelo tolueno.

Ao passar por adsorções consecutivas, os sítios disponíveis para a adsorção vão sendo cada vez mais ocupados o que faz com que a capacidade adsortiva apresente uma redução mais acentuada que à observada para o carvão não impregnado. Guo *et al.*, (2011) ao estudar a regeneração de carvão ativado com n-pentano também observaram que conforme o número de adsorções aumentava, a eficiência do carvão diminuía, sendo este fenômeno atribuído à deposição das substâncias orgânicas presentes na fase líquida sob a superfície do carvão ativado. Além disso, não pode ser descartada a hipótese do cobre presente na superfície do carvão ser lixiviado durante os ciclos de adsorção – regeneração, o que também pode afetar o desempenho da adsorção subsequente.

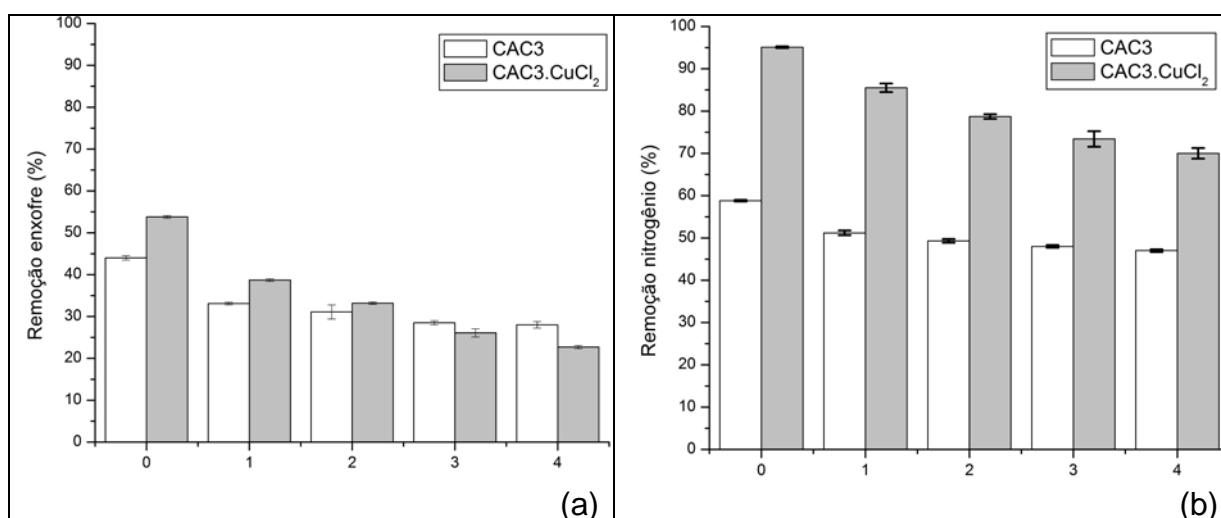


FIGURA 29 – PORCENTAGEM DE COMPOSTOS SULFURADOS (a) E NITROGENADOS (b) REMOVIDOS DO ÓLEO DIESEL AO LONGO DAS ADSORÇÕES CONSECUTIVAS.

FONTE: O Autor (2013)

A remoção dos compostos nitrogenados também é reduzida ao longo das adsorções consecutivas. Enquanto que para o enxofre entre a adsorção zero e o quarto reuso, o carvão CAC3 apresenta 16% de redução da remoção dos sulfurados, a redução para os compostos nitrogenados é inferior, sendo de 10,8%. Da mesma forma para o carvão impregnado, a porcentagem de remoção de nitrogenados é reduzida em 25,0% enquanto que a porcentagem de remoção de sulfurados foi reduzida em 31,1%, ou seja, além dos carvões apresentarem maior porcentagem de nitrogênio removido em relação ao enxofre, a recuperação da capacidade adsorptiva também é superior à obtida para o enxofre (TABELA 26). A TABELA 26 traz a porcentagem de enxofre e nitrogênio removidos do óleo diesel ao longo das adsorções consecutivas, para os carvões avaliados.

TABELA 26 – REMOÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS AO LONGO DAS ADSORÇÕES CONSECUTIVAS.

Carvão	Remoção do contaminante do óleo diesel (%)									
	REUSO 0		REUSO 1		REUSO 2		REUSO 3		REUSO 4	
	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
CAC3	44,0	58,8	33,1	51,2	31,1	49,3	28,5	47,0	28,0	48,0
CAC3.CuCl ₂	53,8	95,1	38,7	85,5	33,2	78,7	26,1	73,4	22,7	70,0

FONTE: O Autor (2013)

4.3.4 Regeneração em Leito Fixo

A regeneração em leito fixo foi realizada com os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂, ambos saturados. Amostras de tolueno foram coletadas ao longo do experimento e a concentração de enxofre e nitrogênio dessorvidos foi então determinada. Para ambos os carvões a vazão de tolueno utilizada foi de 3 mL/min na temperatura de 40 °C. Os leitos foram regenerados com os comprimentos de leito descritos no Item 3.3.2.2, o qual foi possível obter a curva de ruptura completa para cada contaminante. A TABELA 27 traz as capacidades adsorptivas dos leitos antes e após a regeneração com solventes, assim como a recuperação da capacidade adsorptiva (q).

TABELA 27 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO LEITO PARA O ENXOFRE ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO, L= 55 cm.

Adsorvente		q (mg-S/gCA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	Recuperação q (%)
CAC3	Ads-I	1,46	182	672	81,5
	Ads-II	1,19	153	636	
CAC3.CuCl ₂	Ads-I	1,78	264	724	79,4
	Ads-II	1,41	234	548	

FONTE: O Autor (2013)

Observou-se para o carvão CAC3.CuCl₂ uma recuperação de 79,4% na capacidade adsortiva do enxofre após a regeneração com tolueno, sendo superior ao valor encontrado em batelada, no qual a recuperação foi de 71,8%. Esse aumento da recuperação provavelmente se deve à dinâmica do leito fixo que, diferentemente da batelada, o composto dessorvido é continuamente removido do leito evitando uma possível readsorção dos compostos. Além disso, o volume de solvente utilizado em leito fixo é superior ao volume utilizado em batelada, o que pode favorecer a dessorção dos contaminantes. O tempo de ruptura, assim como o tempo de saturação do carvão CAC3.CuCl₂ após a regeneração foram inferiores aos obtidos na primeira adsorção (carvão virgem), os quais podem ser resultado da recuperação de parte da capacidade adsortiva original do carvão (79,4%), após a regeneração com tolueno, ou seja, alguns compostos da primeira adsorção podem ter permanecidos adsorvidos, reduzindo a capacidade adsortiva subsequente.

O carvão CAC3 também apresentou recuperação da capacidade adsortiva 5,9% superior à encontrada em batelada (75,6%). Outra característica observada é que a recuperação para o carvão CAC3 foi superior à recuperação do carvão impregnado, assim como observado com a adsorção em batelada e discutido nos Itens 4.3.1 e 4.3.3.

As curvas de ruptura do enxofre dos carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ puros (ADS-I S) e regenerados (ADS-II S) para um comprimento de leito de 55 cm são apresentadas na FIGURA 30.

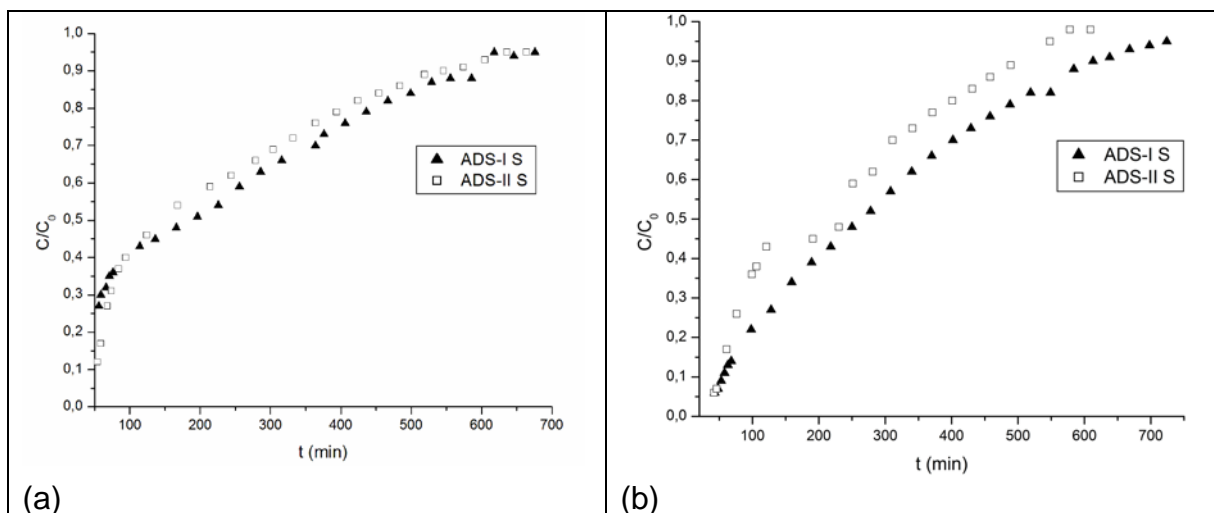


FIGURA 30 – CURVAS DE RUPTURA PARA O ENXOFRE DOS CARVÕES CAC3 (a) E CAC3.CuCl₂ (b) ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO. $L = 55$ cm, $Q = 1$ mL/min, DIESEL COMERCIAL $[S]_i = 235,0$ ppm.
FONTE: O Autor (2013)

O perfil de concentração de enxofre dessorvido pelo tolueno também foi determinado. Para ambos os carvões, a maior parte dos compostos de enxofre foram dessorvidos na fase inicial da regeneração até aproximadamente duzentos minutos, sendo que a partir deste ponto a redução da concentração de enxofre foi menos acentuada, conforme FIGURA 31.

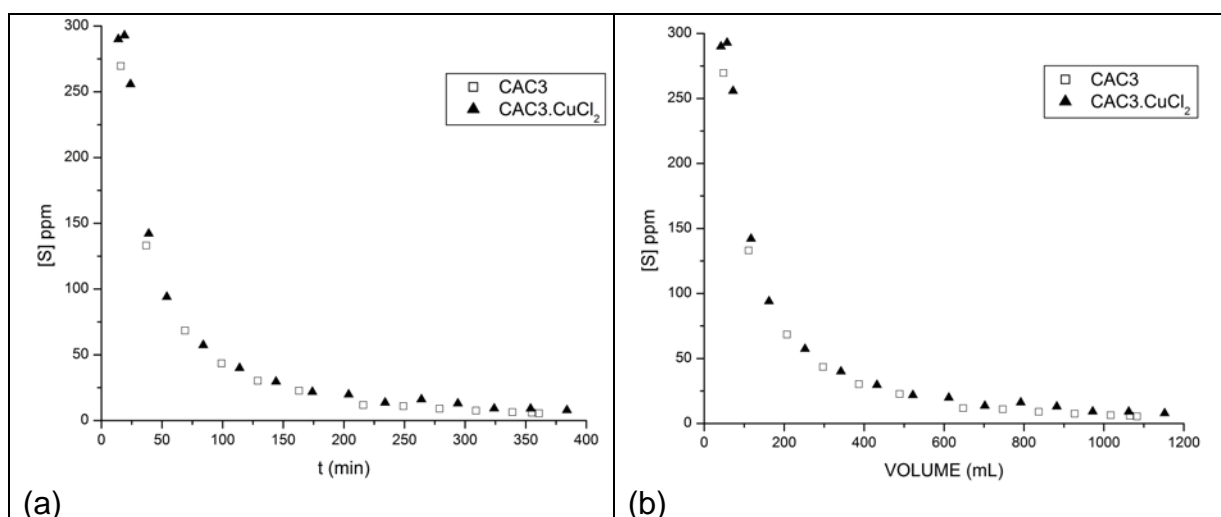


FIGURA 31 – CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE DESSORVIDO DOS CARVÕES CAC3 E CAC3.CuCl₂ PELO TOLUENO EM RELAÇÃO AO TEMPO (a) E AO VOLUME (b) PARA $L = 55$ cm.
FONTE: O Autor (2013)

Com duzentos minutos de regeneração foram utilizados aproximadamente 600 mL de tolueno, o que equivale a aproximadamente 22 mL de solvente por grama

de carvão ativado ou 19 g de solvente por grama de carvão ativado. Lin *et al.*, (2011) obtiveram um rendimento próximo ao encontrado neste trabalho pois conseguiram remover grande parte dos sulfurados utilizando aproximadamente 20 g de solvente (etanol) por grama de adsorvente, embora este seja uma zeólita impregnada com prata (AgY). A recuperação da capacidade adsortiva dos compostos nitrogenados para ambos os carvões foi realizada com diferentes comprimentos de leito. Tendo em vista a elevada capacidade adsortiva dos compostos nitrogenados pelo carvão CAC3.CuCl₂ a regeneração para este foi realizada com um comprimento de leito de 10 cm, e para o carvão não impregnado foi realizada no leito com comprimento de 55 cm. A TABELA 28 apresenta os resultados das capacidades adsortivas antes e após a regeneração.

TABELA 28 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO LEITO PARA O NITROGÊNIO ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO.

		L (cm)	q (mg-S/ g CA)	t _{rup} (min)	t _{sat} (min)	Recup-q (%)
CAC3	Ads-I	55	2,80	262	1002	95,3
	Ads-II		2,65	203	636	
CAC3.CuCl ₂	Ads-I	10	8,55	107	736	70,5
	Ads-II		6,03	76	692	

FONTE: O Autor (2013)

A recuperação da capacidade adsortiva, assim como observado em batelada foi superior para o carvão CAC3 em relação ao impregnado. A FIGURA 32 traz as curvas de ruptura obtidas para os dois carvões antes (ADS-I N) e após (ADS-II N) a regeneração.

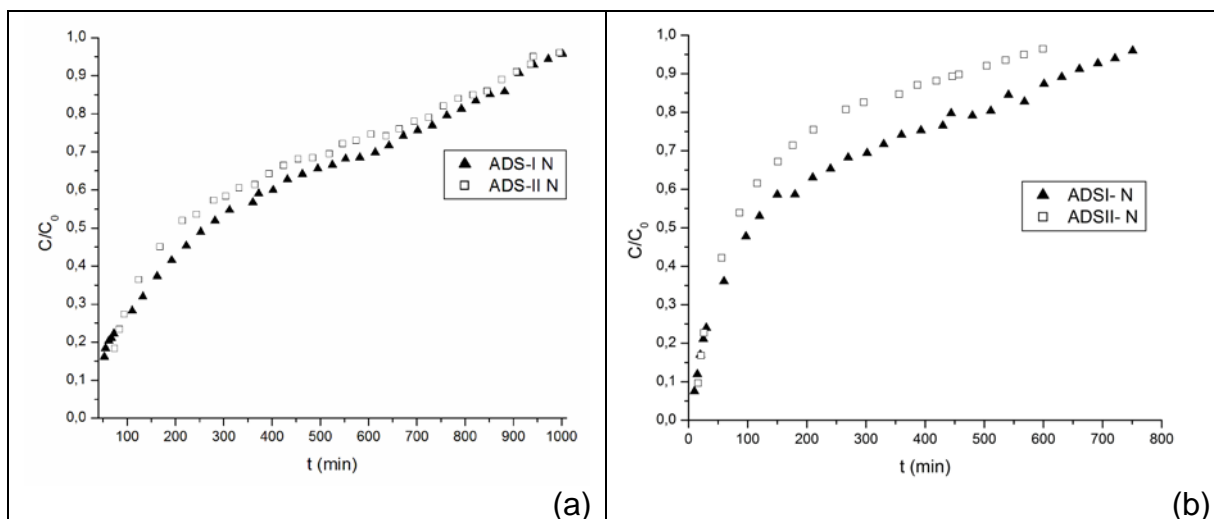


FIGURA 32 – CURVAS DE RUPTURA PARA O NITROGÊNIO DOS CARVÕES CAC3 L=55cm (a) E CAC3.CuCl₂ L=10 cm (b) ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO COM TOLUENO. DIESEL COMERCIAL.

FONTE: O Autor (2013)

A FIGURA 33 apresenta o perfil da concentração de nitrogênio dessorvido dos carvões ativados, em relação ao tempo e ao volume de tolueno utilizado.

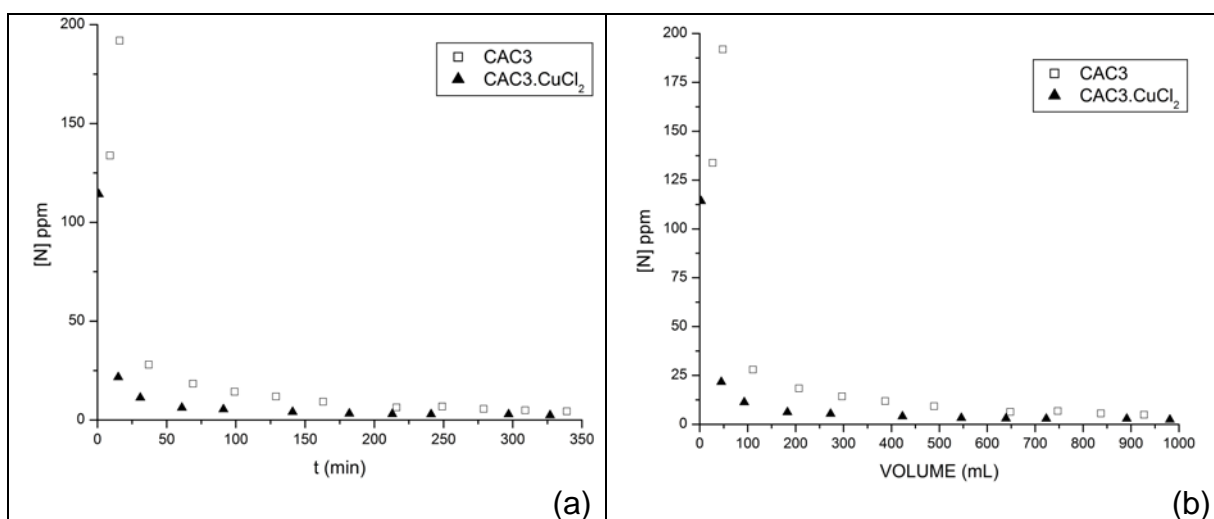


FIGURA 33 – CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DESSORVIDO DOS CARVÕES CAC3 L=55 cm E CAC3.CuCl₂ L=10 cm, PELO TOLUENO EM RELAÇÃO AO TEMPO (a) E AO VOLUME (b).

FONTE: O Autor (2013)

Ao observar a concentração de nitrogênio dessorvido ao longo da dessorção com tolueno é possível observar que para ambos os carvões ativados um volume de aproximadamente 500 mL de tolueno reduziu a concentração de nitrogênio para valores próximos a zero, sendo gastos aproximadamente 102 mL/g de CA (~89 g de

tolueno/ g de CA), para o carvão impregnado e 20,6 mL/g de CA (~18 g de tolueno/ g de CA), para o carvão não impregnado. Almarri, Ma e Song (2009), ao realizarem a regeneração de um carvão ativado comercial observaram que aproximadamente 15 g de tolueno por grama de carvão ativado foram necessários para remover a maior parte dos contaminantes de nitrogênio adsorvidos no carvão.

Apesar dos carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ terem sido regenerados em diferentes alturas de leito, o volume de tolueno necessário para a regeneração foi praticamente o mesmo para regenerar o leito de 10 cm do carvão impregnado e o leito de 55 cm do carvão original. Este fenômeno pode ser atribuído à quantidade de nitrogênio adsorvido, pois enquanto o leito do carvão CAC3 (55 cm) apresentou uma capacidade adsortiva de 2,8 mg N/g CA, o leito do carvão impregnado (10 cm) apresentou capacidade adsortiva de 8,55 mg N/g CA, além de que a presença do cobre na superfície do carvão pode dificultar a regeneração, conforme discutido no Item 4.3.

5 CONCLUSÕES

Ao longo do desenvolvimento do trabalho uma unidade de adsorção em leito fixo foi instalada com o objetivo de avaliar a capacidade adsortiva de carvões ativados em um sistema dinâmico. Além disso, dois carvões foram inicialmente caracterizados texturalmente impregnados e não impregnados com solução 0,52 M de CuCl_2 ; em seguida avaliados a partir da adsorção em batelada, sendo que àquele que apresentou maior capacidade de remoção dos contaminantes foi selecionado para estudos em leito fixo e para a regeneração por solventes.

O carvão CAC3 apresentou maior área B.E.T que o carvão CAC2, assim como área superficial externa. Ao serem impregnados, houve redução da área B.E.T assim como na área de microporos; porém o carvão CAC3 permaneceu com maior área B.E.T e área superficial externa que o carvão CAC2. A partir do diâmetro médio dos poros, os carvões foram classificados em mesoporosos.

O carvão CAC3 apresentou maior capacidade de remoção tanto dos compostos sulfurados quanto dos compostos nitrogenados em batelada, o que pode ser atribuído à elevada área superficial. Ao ser impregnado, apesar da redução da área superficial, apresentou um ganho de 7,2% na capacidade adsortiva dos sulfurados, quando comparado com sua forma original. Além disso, conseguiu remover aproximadamente 95% do nitrogênio presente no diesel comercial.

As curvas de ruptura do enxofre e do nitrogênio obtidas para os carvões CAC3 e CAC3.CuCl_2 com o óleo diesel comercial apresentaram um perfil alongado e uma ampla zona de transferência de massa, os quais podem ser atribuídos às adsorções competitivas entre os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes no óleo diesel comercial. Como em batelada, a capacidade adsortiva do carvão CAC3 impregnado foi superior à obtida para o carvão original, tanto para os sulfurados quanto para os nitrogenados, o que pode ser atribuído à formação de novos sítios de adsorção pelo íon Cu^{2+} .

Diferentes alturas de leito forneceram diferentes tempos de saturação e diferentes capacidades adsortivas. Para o maior comprimento de leito (55 cm), a saturação foi mais lenta e a capacidade adsortiva foi maior, devido à maior quantidade de carvão ativado na coluna e maior tempo de contato.

A remoção dos sulfurados e nitrogenados da carga sintética ternária foi superior à obtida para o diesel comercial em leito fixo além das curvas de ruptura da

carga sintética se mostraram mais verticalizadas, o que pode ser atribuído à presença de vários compostos no óleo diesel comercial, que competem com os sulfurados e nitrogenados pelos sítios ativos do carvão.

As amostras de carvão que passaram por duas adsorções consecutivas sem a lavagem com solventes apresentaram menor recuperação da capacidade adsortiva, evidenciando que a regeneração com solventes é uma etapa importante para a utilização dos carvões em mais de um ciclo de adsorção. Dentre os solventes avaliados em batelada, o tolueno foi o solvente que proporcionou a maior recuperação da capacidade adsortiva aos carvões, frente aos compostos sulfurados e nitrogenados.

Com um aumento modesto na temperatura (40 °C), foi possível obter uma recuperação na capacidade adsortiva superior à obtida à temperatura ambiente. Porém com um aumento de 40 °C para 70 °C não houve um aumento considerável na capacidade adsortiva. A partir da análise de variância ANOVA e do teste de Tukey, a recuperação das capacidades adsortivas para o enxofre e o nitrogênio puderam ser consideradas estatisticamente iguais nas temperaturas de 40 °C e 70 °C para os carvões avaliados.

Ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração, a recuperação da capacidade adsortiva foi reduzindo, sendo a redução da capacidade adsortiva mais acentuada entre a adsorção zero e o primeiro reuso. Ao longo dos ciclos de adsorção a redução vai sendo minimizada, chegando à patamares muito próximos entre o terceiro e o quarto reuso.

Após a regeneração em leito fixo, o tempo de ruptura, assim como o tempo de saturação dos carvões ativados foram inferiores aos obtidos na primeira adsorção, da mesma forma que a capacidade adsortiva. A maior parte dos compostos sulfurados foram dessorvidos na fase inicial da regeneração, com um tempo inferior a duzentos minutos. Mesmo os carvões CAC3 e CAC3.CuCl₂ terem sido regenerados com diferentes alturas de leito para o nitrogênio, o volume de tolueno utilizado para regenerar o leito de 10 cm e de 55 cm foi praticamente o mesmo.

Os carvões avaliados se mostraram como uma alternativa para a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial, sendo que a maior capacidade adsortiva do carvão CAC3 ao ser impregnado faz com que ele, principalmente, seja um adsorvente promissor. O reuso em ciclos mostrou que o

carvão pode ser reutilizado em mais de uma adsorção, e desta forma vir a contribuir com a purificação do diesel comercial, complementando o processo de HDS atualmente utilizado nas refinarias. Através de um “polimento final” a adsorção pode vir a contribuir para níveis cada vez menores de poluentes e com a minimização das emissões de poluentes pelos veículos que utilizam este combustível.

6 RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. Realizar a adsorção em leito fixo utilizando cargas de diesel com maiores concentrações de enxofre e nitrogênio, ou seja, cargas de óleo diesel anteriores ao hidrotratamento, com o intuito de investigar a aplicabilidade da adsorção como um pré-tratamento ao HDT.
- b. Realizar a modelagem e simulação do processo de adsorção em leito fixo;
- c. Avaliar um maior número de ciclos consecutivos de adsorção/regeneração, tanto em batelada quanto em leito fixo;
- d. Avaliar formas de recuperação dos solventes utilizados no processo de regeneração;
- e. Investigar outras formas de regeneração do carvão ativado, tais como a regeneração térmica;
- f. Desenvolver metodologias analíticas para avaliar a concentração do cobre impregnado nos carvões que é lixiviado durante os processos de adsorção e de regeneração.

REFERÊNCIAS

- ACTIVATED CARBON-MANUFACTURER. The properties of activated carbon. Disponível em: <<http://www.activated-carbon-manufacturer.com/press-release/company-news/111-the-properties-of-activated-carbon.htm>>. Acesso em 25/03/2013.
- AKSU, Z.; ÇAĞATAY, S.S.; GÖNEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, v.143, p.362-371, 2007.
- ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon and Alumina-based Adsorbents. *Ind. Eng. Chem.*, v.48, p. 951-960, 2009.
- ANDRADE, J.C. Química Analítica básica: Os conceitos ácido-base e escala de pH. *Chemkeys*, 2010.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, v.82, p.607-631, 2003.
- BANDOSZ, T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation: Desulfurization on activated carbons. Elsevier: New York, 2006.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Philadelphia: CRC Press, 2005.
- BARAL, S.S.; DAS, N.; RAMULU, T.S.; SAHOO, S.K.; DAS, S.N.; CHAUDHURY, G.R. Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. v. 161, p.1427–1435, 2009.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. *Journal American Chemical Society*.; v. 73, p. 373 – 380, 1951.
- BLANCO-BRIEVA, G.; CAMPOS-MARTIN, J.M.; AL-ZAHRANI, S.M.; FIERRO, J.L.G. Thermal regeneration of the metal organic frameworks used in the adsorption of refractory organosulfur compounds from liquid fuels. *Fuel*, In Press, 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 403/ 2008**. Publicada no Diário Oficial da União em 12 de Novembro de 2008.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2011**. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf>. Acesso em 07/12/2011.
- BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas à diesel – A Questão dos Particulados, Estratégias

Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. *Química Nova*, nº 3, vol. 27, p. 472-482, 2003.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemical Society*, v.60, p.309, 1938.

BU, J.; LOH, G.; GWIE, C. G.; DEWIYANTI, S.; TASRIF, M.; BORGNA, A. Desulfurization of fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal*. v.166. p.207-217, 2011.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; PASCHOAL, L. C. M. **Interno de Torres pratos & recheios**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.

ÇALIŞKAN, E., BERMÚDEZ, J.M.; PARRA, J.B.; MENÉNDEZ, J.A.; MAHRAMANLIOĞLU, M.; ANIA, C.O.Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. *Journal of Environmental Management*. v. 102. p.134-140, 2012.

CARVALHO, C.H.R. de. Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros. Instituto de Pesquisa econômica Aplicada - IPEA. Brasília, 2011.

CERÁVOLO, R.A. **Avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

CHARINPANITKUL T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Regeneration of activated carbons saturated with pyridine or phenol using supercritical water oxidation method enhanced with hydrogen peroxide. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*. v.17. p.570-574, 2011.

CHEN, S.;YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresourse Technology* v.113 p. 114-120, 2012.

CLARK, R. M.; LYKINS Jr, B.W. **Granular Activated Carbon**. Michigan: Lewis Publishers, 1991.

COELHO, J.A. **Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado**. 63 f. Monografia (Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, 2009.

COONEY, D.O.; NAGERLS, A.; HINES, A.L.; Solvent Regeneration of Activated Carbon. *Water Res*, v.17, n.4, p. 403-410, 1983.

COULSON, J.M.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R. **Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes**. 5. ed, v.2. Elsevier, 2002.

DAI, W.; ZHOU, Y.; WANG, S.; SU, W.; SUN, Y.; ZHOU, L. Desulfurization of transportation fuels targeting at removal of thiophene/benzothiophene *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 749-755, 2008.

FERNANDES, F.L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 116f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

FERRAZ, D.L.L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FOO, K.Y.; HAMMED, B.H. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. v.193-194. p. 404–409, 2012.

FOUST A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitárias**. 3.ed. México:CECSA, 1998.

GOMES, L.L. **Adsorção como alternativa para dessulfurização profunda da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. 58f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

GUO, D.; SHI K.; HE, B.; YUAN, X.; Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. v.186, p.1788-1793, 2011.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, YANG, R.T. Denitrogenation of transportation Fuels by Zeolites at ambient temperature and pressure. *Angewandte Chemie*, v.116 p.1022-1024, 2004.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; QI, G.; YANG, R.T. Desulfurization of comercial fuels by π -complexation: Monolayer $CuCl/\gamma-Al_2O_3$. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.61, p. 212-218, 2005.

International Chemical Safety Cards. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>>. Acesso em 03/07/2012.

KIM, D.J. YIE, J. E. Role of cooper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.283, p.311-315, 2005.

KIM, J.H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today*, v.111, p. 74–83, 2006.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo.** 103f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

KNAEBEL, K.S. A “How to” Guide for Adsorber. Disponível em: <www.adsorption.com/publications/AdsorberDes2.pdf> Acesso em 10/07/2012. Incorporated on Albright's Chemical Engineering Handbook, chapter 14, CRC Press/Taylor & Francis, 2008, ISBN 0824753623.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M.; LEE, C.-H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal* v.162. p.649–655, 2010.

LABVIRTUAL. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view>. Acesso em 21/11/2011.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Applied Catalysis. A: General*. v. 265, p. 171-183, 2004.

LEE, D.G.; KIM, J.H.; LEE, C.H. Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed. *Separation and Purification Technology*. v.77, p. 312-324, 2011.

LI, W.; XING, J.; LI, Y.; XIONG, X.; LI, X.; LIU, H. Desulfurization and bio-regeneration of adsorbents with Magnetic P. delafieldii R-8 Cells. *Catalysis Communications*. v.9, p. 376-380, 2008.

LIN, L.; ZHANG, Y. ZHANG, H.; LU, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. *Journal of Colloid Interface Science*. v.360, p.753-759, 2011.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. *Catalysis Today*. v. 149, p. 28-34, 2010.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catalysis Today*, v.77, p.107 – 116, 2002.

MATEUS, S.F.C. **Simulação de curvas de ruptura em leito fixo com dimensionamento de válvulas**. 112 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Departamento de Química. Universidade de Aveiro, Portugal, 2009.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

McCAIN Jr, W.D. **The properties of petroleum fluids**. 2 ed. PennWell Books. Oklahoma, 1993.

MEIO FILTRANTE. Conceitos e Aplicações dos carvões ativados. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em 20/01/2013.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 166 f. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; ADZAMIC, T. The application of theoretical solutions to the differential mass balance equation for modeling of adsorptive desulfurization in a packed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing*. v.50. p. 409-416, 2011.

NAVARRO, M.L.M.N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre**. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

NIST Webbook. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/>>. Acesso em: 03/07/2012.

OLIVEIRA, E. C. **Estudo dos compostos nitrogenados em frações de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.

OLIVEIRA, E.P.; OLIVEIRA, L.C.A; SAPAG, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação do carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Química Nova* v.31 p.1296-1300, 2008.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R.M.; CAMPOS-MARTIN, J.M.; FIERRO, J.L.G.; Towards near zero sulfur liquid fuels: *A perspective review*. *Catalysis Science Technology*. v.1, p. 23-24, 2011.

PEARSON, R.G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*. v.85, n.22, 1963.

PEREIRA, A.S. **Micro-Extração em fase sólida de Cu (II) e Cd (II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção Atômica**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Física e Química. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

PEREIRA, F.A.V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2011.

PÉREZ-CANEDAS, A.F.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; MORENO-CASTILLA, C.M. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*. v.41, p.473-478, 2003.

PETROBRAS – Óleo diesel. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>>. Acesso em: 07/12/2011.

PIZA, A.V.T. **Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativados para a remoção de Diuron e Hexazinona**. 110 f. Dissertação (Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PROCONVE, 2012 – Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/documentos/CARTILHAproconveSPREAD.pdf>> Acesso em: 07/12/2011.

PROJETO DESPOLUIR. Programa Ambiental do Transporte, Estudo Técnico – Qualidade do diesel no Brasil. Confederação Nacional de Transporte, Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A%20qualidade%20do%20Diesel%20no%20Brasil_TAC_Res403CONAMA.pdf>. Acesso em 07/12/2011.

PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em 25/03/2013.

PUBCHEM Compounds. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 02/07/2012.

ROUQUEROL F.; ROUQUEROL J.; SING K. **Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications**. London: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D.M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York: Wiley Interscience, John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, F.K.G dos. **Remoção de enxofre na mistura ciclohexeno-propanotiol através de processos de adsorção sobre AIPO e MeAPOs**. 105 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

SANTOS, A. L. **Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel hidrotratado por adsorção em argila, alumina e sílica-alumina, impregnadas com metais de transição.** 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SEREDYCH, M.; WU, C.T.; BRENDER, P.; ANIA, C.O.; VIX-GUTERL, C.; BANDOSZ, T.J. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel* v.92 p.318-326, 2012.

SILVA, M.S.P; MOTA, P.B.J.; RODRIGUES, E.A. Fixed-bed adsorption of aromatic C8 isomers: Breakthrough experiments, modeling and simulation. *Separation and Purification Technology* v.90 p. 246–256, 2012.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 41 p. 207-238, 2003.

SPEIGHT, J. G.; **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua.** 2ed. Marcel Dekker, New York, 2000.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* v. 153 p. 1–68, 2010.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. v.25 Japan:Kodansha, 1989.

SZE, M. F. F.; McKAY, G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Research* v.46 p. 700-710, 2012.

THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON. Disponível em: <<http://www.activated-carbon-manufacturer.com/press-release/company-news/111-the-properties-of-activated-carbon.html>>. Acesso em 25/03/2013.

VASQUES, A.R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WANG, Y.; YANG, F.H.; YANG, R.T.; HEINZEL, J.M.; NICKENS, A.D. Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents. *Ind. Eng. Chem.* v.45, p. 7649-7655, 2006.

WANG, Y.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption on Carbon-Based Sorbents and Ultrasound-Assisted Sorbent Regeneration. *Langmuir*, v.23, p. 3825-3831, 2007.

WANG, L.; SUN, B.; YANG, F.H.; YANG, R.T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by π -complexation and carbon adsorbents. *Chemical Engineering Science*. v.73, P.208-217, 2012.

WENG, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. v.164, p. 29-36, 2010.

XIAO, J; ZHONG, L.; BING, L.; QIBIN, X; MOXIN, Y. Adsorption of Benzothiophene and Dibenzothiophene on Ion-Impregnated Activated Carbons and Ion-Exchanged Y Zeolites. *Energy & Fuel*, v. 22, p. 3858-3863, 2008.

YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

YIN, C.Y.; AROUA, M.K.; DAUD, W. M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403–415, 2006.

YU, M.; LI, Z.; XIA, Q.; XI, H. WANG, S. Desorption activation energy of dibenzothiophene on the activated carbons modified by different metal salt solutions *Chemical Engineering Journal*. v. 132, p.233–239, 2007.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl_2 : Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZEUTHEN, P.; KNUDSEN, K.G.; WHITEHURST, D.D.; Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today*, v.65, p.037-314, 2001.

ZDENĚK, V.; CINIBULK, J.; GULKOVA, D.; Promotion of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfide catalyst by noble metals in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of pyridine: a comparative study. *Applied Catalysis A: General*, v.272, p. 99-107, 2004.

ZHANG, H.; LI, G.; JIA, Y.; LIU, H. Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuels. *Journal of Chemical and Engineering*. V.55, p.173-177, 2010.

ZHANG, Y.; YANG, Y.; HAN, H.; YANG, M.; WANG, LU.; ZHANG, Y.; JIANG, Z.; LI, C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.119-120, p.13-19, 2012.